Ueber die Trennung der Ytter- und Erbin-Erden.

Ludwig Hermann.

Ueber die

Trennung der Ytter- und Erbinerden.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde
eines DOKTORS der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

LUDWIG HERMANN

aus **Memmingen.**

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: **22. Dezember 1905.**

ACAD. MED. MAT. BIBL.

Memmingen 1906.
Druck der Th. Otto'schen Buchdruckerei.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Privat-Laboratorium des Herrn Professor Dr. W. Muthmann an der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte rege Interesse und die mir erteilten wertvollen Ratschläge, sowie für die liebenswürdige Ueberlassung des kostbaren Materials meinen tiefgefühltesten Dank zum Ausdruck bringen.

Ausserdem möchte ich Herrn Assistent Dr. L. Weiss, der mir stets unermüdlich mit Rat und Tat zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Der Verfasser.

Im Jahre 1794 untersuchte Gadolin[1]) ein schwarzes Mineral, welches von Ytterby in Roslagen (Schweden) stammte, nachdem schon vorher Klaproth[2]) dieses vom Hauptmann Arrhenius gefundene Mineral als ein neues bisher unbekanntes angesehen hatte. Der analyt. Befund Gadolins, dass dieses Mineral, welches Anfangs mit dem Namen Ytterbit, später aber als Gadolinit bezeichnet wurde, eine neue Erde enthielt, die viel Aehnlichkeit mit der Tonerde und dem Kalk zeigte, wurde 1797 von Eckeberg[3]) in Upsala bestätigt.

Dieser Forscher nannte die neue Erde Yttria.

Später fand (1804) Klaproth[4]) in einem anderen schwedischen Mineral eine andere neue Erde von brauner Farbe; er nannte sie Ochroiterde (bräunlich-gelb); Hiesinger und Berzelius[5]) (1804) fanden unabhängig von Klaproth dieselbe Erde und nannten sie Cer-Erde, welche Bezeichnung bis heute beibehalten wurde.

1815 erkannte Berzelius[6]), dass die rohe Yttererde des Gadolinits stets von Cer begleitet ist.

Erst 24 Jahre später (1839) konnte dann Mosander[7]) einwandfrei beweisen, was er 13 Jahre (1826)[8]) vorher schon vermutet hatte, dass das Cer von einem weiteren Element begleitet ist; man nannte es Lanthan. Und aus dieser Erde konnte dann 1842 Mosander[9]) eine weitere abscheiden, das Didym.

---

[1]) Vet. Ak. Hdl. 2/137
[2]) Beitr. 1/203—226.
[3]) Vet. Ak. Hdl. 1797/156.
[4]) A. Gehl. 1804. 2/303—316.
[5]) A. Gehl. 2/303 und 397—418.
[6]) Afhandl. i. Fysic etc. 5/39 und 42.
[7]) Pogg. Ann. 46/648—49.
[8]) Vet. Handl. 2/299.
[9]) Förh. vid. de Skand. naturf. Stockholm. 1842/387.

Dieser ausgezeichnete Experimentator bewies ein Jahr darauf, dass die Yttererde des Gadolinits, abgesehen von Cer-Lanthan und Didym, noch von zwei anderen farbigen Erden begleitet ist, welche er Erbium und Terbium[1]) nannte. Das Oxyd des Erbiums sollte gelb, das des Terbiums, das ein Superoxyd bilden sollte, braun gefärbt sein Die reine Yttria dagegen müsste eine weisse Farbe besitzen. Ammoniak fällt aus ihren Lösungen zunächst Erbium, dann Terbium und zuletzt Yttrium aus.

Berlin[2]) bestätigte 1860 die Existenz des Erbiums und Yttriums, bestritt jedoch das Terbium. Er betrachtete die Terbinerde als ein Gemisch von Yttrium und Erbium. Zur Beurteilung dieser Behauptungen möge an dieser Stelle gleich erwähnt werden, dass die Erbinerde von Berlin rosenrote Salze lieferte, während Mosanders-Terbinsalze diese Farbe zeigten. Wir werden im Verlauf der weiteren Besprechungen und bei der Besprechung unserer eigenen Versuche noch öfters auf diesen Umstand zurückgreifen müssen, weshalb wir an dieser Stelle schon auf diesen, wie wir sehen werden, sehr wichtigen Unterschied ausdrücklich hinweisen möchten.

Popp 1864[3]), Bahr und Bunsen 1866[4]), Cleve und Häglund 1873[5]) und Bunsen 1875[6]) schlossen sich der Ansicht Berlins an, während Delafontaine[7]) 1865 und Marignac 1878 und 1880[8]), Smith 1878[9]) Lecoq de Boisbaudran[10]) und dann auch Cleve 1879[11]) für die Richtigkeit von Mosander's Angaben eintraten. Und auch heute ist die Frage bezgl. der Existenz des Terbiums

---

[1]) Phil. Mag 23/241 – 251.
[2]) Förhdl. Skand. naturf. 8 Möde, Kopenhagen. 1860 pg 448.
[3]) Lieb. Ann. 131/179.
[4]) „ „ 137/1.
[5]) Vet. Hdl. 1/III. Nr. 8. 2. Nr. 12
[6]) Popp. Ann. 155/230, 366, 375 - 384.
[7]) Arch. sc-ph-et nat. 21/97 etc.
[8]) Ann. Chim. 14/247—258 und Compt. rend. 90 899—903.
[9]) Compt. rend. 87/146—46.
[10]) Compt. rend. 88/322.
[11]) Bull. chim. 31/195—97.

noch nicht völlig geklärt; Hofmann und Krüss 1893[1]) neigten wieder der Ansicht zu, dass Terbium kein einheitlicher Körper ist, während Marc (1903) und Feith und Prcybilla (1904) an seine Elementarnatur glauben.

Mit den genannten Elementen ist die Zahl der bei Trennungen von Erbium und Yttrium in Betracht zu ziehenden Elemente aber noch lange nicht vollständig; in Anbetracht der ausserordentlich schwierigen und langwierigen Trennungsmethoden kann es auch gar nicht verwundern, wenn wir auf diesem Gebiete einer ganzen Zahl von Entdeckungen neuer Elemente begegnen, welche alle im Laufe der weiteren Untersuchungen wieder von der Bildfläche verschwanden, um in neuem Gewand und mit neuem Namen wieder gelegentlich aufzutauchen. Dies dürfte vor allem gelten vom Mosandrium (Lawrence Smith 1878, 1879[2]), Delafontaine 1878[3]), Marignac 1878[4]), Delafontaine 1880[5]), Crookes 1886[6]) und Lecoq de Boisbaudran 1886[7]), ausserdem gehört hierher die von Lecoq de Boisbaudran 1885, 1886, 1890, 1893[8]) und Crookes 1886 und 1889[9]) im Yttrium angeblich enthaltene Erde $Z\beta$, ferner $Z\omega$, $Z\varepsilon$ (Lecoq 1886) und $Z\varepsilon$ (Lecoq 1896).

Crookes und Lecoq de Boisbaudran und Demarcay (1896)[10]) vermuteten noch ein weiteres Element,

---

[1]) Zeitschrift f. an. Ch. 3 407—14.
[2]) Compt. rend. 87/146—146 und 89 480
[3]) „ „ 87/600.
[4]) „ „ 87/281.
[5]) „ „ 90/221—223.
[6]) „ „ 102/646—647.
[7]) „ „ 102/647—648.
[8]) „ „ 101 552—555.
„ „ 101/588—592.
„ „ 100/1437—1440.
„ „ 102/153—155.
„ „ 102/1536.
„ „ 110/67—71.
„ „ 116/611—613.
[9]) „ „ 102/646—647. Chem. Centr. Bl. 89 I. 742—743.
[10]) „ „ 122/728—730.

welches Demarcay mit Σ (1886) später — nachdem er seine Identität mit dem von Lecoq gefundenen Z_ε erkannte — mit Σ — Z_ε und 1901 mit dem Namen „Europium" belegte.

Dieses Element sollte farblose Salze ohne Absorptionsspektrum geben, dagegen durch ein charakteristisches Luminescenzspektrum ausgezeichnet sein. Aehnliche Eigenschaft wurden dem von Crookes 1899[1]) als Monium und später als Victorium bezeichneten Körper zugeschrieben.

Baur und Marc[2]) 1901 wiesen indessen nach, dass derartige Luminescenzspectra immer von kleinen Verunreinigungen mit farbigen Erden herrühren, so dass die Existenz dieser Elemente, mit Ausnahme des Europiums, wiederum recht zweifelhaft geworden ist.

1878 fand Delafontaine[3]) im Samarskit eine andere bisher unbekannte Erde, der er den Namen „Philippium" gab; indessen konnte Roscoe 1882[4]) und später Crookes (Select method. in chemic. analysis 1894, London p 79 und 85) nachweisen, dass das Philippium ein Gemenge von Terbium und Yttrium war. Trotzdem hielt 1897 Delafontaine[5]) die Existenz dieses angeblichen Elementes aufrecht und erklärte es schliesslich für identisch mit dem von Soret 1879[6]) aufgefundenen Elemente X, was indessen Soret 1880[7]) und Cleve 1880[8]) widerlegten. — Gelegentlich der Untersuchungen über das Philippium stellte Marignac 1878[9]) aus Erbiumoxyden ein farbloses Oxyd her, welches er Ytterbium nannte; Cleve 1879[10]), Nilson 1879, 80[11]), Lecoq 79[12]) und Dela-

[1]) Proc. chem. Soc. 65/237.
[2]) Ber. 34/2460—2466.
[3]) Arch. sc. ph. et nat. 16/273.
[4]) Ber. 15/1274—1280.
[5]) Chem. N. 75/229—230.
[6]) Compt. rend. 88/521—523.
[7]) „ „ 91/378.
[8]) „ „ 91/328—329.
[9]) Arch sc. ph. et nat. 61/283.
[10]) Bull. chem. 31/195—197.
[11]) Compt. rend. 88/642—645.
„ „ 91/56—59.
[12]) „ „ 88/1343—1344.

fontaine (80)[1]) bestätigten die Richtigkeit dieses Befundes.

Marignacs Ytterbium war aber auch nicht einheitlich, vielmehr konnte Nilson 1879[2]) daraus eine weitere neue Erde abspalten, welche er „Scandium" nannte; die Salze dieses Elementes sind farblos, geben kein Absorptionsspectrum, sein Oxalat ist am leichtesten von allen Oxalaten der seltenen Erden in Salzsäure löslich und es zeichnet sich durch ein sehr niedriges Atomgewicht (44) aus.

Cleve 1879[3]) und Lecoq 1879[4]) bestätigten Nilsons Entdeckung. Dieses Element kann insofern ein besonderes Interesse beanspruchen, als es mit Mendelejeffs Ekabor identisch ist (Cleve 1879).

Nach Cleves[5]) Untersuchungen (1879) bestand das Erbium immer noch aus drei Elementen, nämlich aus Thulium, Holmium und dem eigentlichen Erbium. Das Thulium mit seinen Banden λ 640 und λ 536 wurde freilich schon kurze Zeit vorher (1879) von Soret[6]) beobachtet und auch das Holmium war identisch mit Sorets Erde X (Cleve 1879 und 1880; Lecoq 1879; Soret 1879). Die Spektren dieser Erden, welche nur in unvollkommener Reinheit vorlagen, wurden von Cleve (1879)[7]) und Thalén (1880)[8]) aufs sorgfältigste gemessen.

Weitere Untersuchungen ergaben aber, dass auch Cleve's Holmium (— Sorets X) noch kein einheitlicher Körper sei: Lecoq[9]) konnte 1886 darin noch das Element „Dysprosium" auffinden (mit 4 Absorptionsbanden); noch in demselben Jahre wollte auch Crookes[10]) das Dysprosium zerlegt haben und ein Element mit einer einzigen Absorptionsbande (λ 451) aufgefunden haben.

---

[1]) Compt. rend. 90/221—223.
[2]) „ „ 88/642—645.
[3]) „ „ 89/419—422.
[4]) „ „ 89/212—214.
[5]) Chem. N. 40/125.
[6]) Compt. rend. 88/521—523.
[7]) Oefv. Vet. Hdl. 36 N. 7/3.
[8]) Compt. rend. 91/376.
[9]) „ „ 102/899—902.
[10]) Chem. N. 54/13.

Damit noch nicht genug, behaupteten Krüss und Nilson 1887[1]) und Kiesewetter und Krüss (1888)[2]) und Krüss (1891 und 1893[3]), dass Holmium aus 4 Elementen ($\Delta\varepsilon - X\eta$), Dysprosium aus 3, Erbium aus 2 (Er α und Er β) und Thulium aus 2 (Tm α und Tm β) Elementen bestehen. Krüss und Nilson folgerten dies aus den Beobachtungen der Intensität der Absorptionsbanden einer grossen Zahl von Salzlösungen, welche aus allen möglichen Mineralien hergestellt worden waren. Sie verfielen dabei in einen fundamentalen Fehler, indem sie die Möglichkeit der Coincidenz mehrerer Banden verschiedener Elemente zu wenig oder gar nicht in Betracht zogen und insbesondere nicht der Erwägung Raum gaben, dass bei grösserer Konzentration die Banden eines in grosser Menge vorhandenen Elementes jene eines nur in geringen Quantitäten enthaltenen vollkommen verdecken können, oder aber, dass bei grösserer optischer Konzentration zwei an und für sich scharfe Banden einen breiten Raum von annähernd gleicher, scheinbar diffuser Absorption bilden können. — Auf diese Umstände hingewiesen zu haben, ist das Verdienst Bailey's (1887)[4]) und Schottländer's (1892)[5]). Der Theorie von Krüss und Nilson von der Existenz sogen. „Metaelelemente" war schon Crookes (1886)[6]) mit einer ähnlichen „Der Theorie, one band, one element" vorausgeeilt. Nach diesen, wie gesagt, auf unrichtigen Grundlagen fusenden Ansichten, hätten wir es mit nicht weniger als 19 Elementen zu tun.

Fast ebenso kompliziert wie bei den Ytter- und Erbinerden liegen die Verhältnisse bei den Cerit- und Didymerden. Da die rohen Ytter- und Erbinerden stets von den Ceriterden in wechselnden Mengen begleitet sind, so muss ebenfalls auf deren Entfernung Bedacht genommen werden, und es dürfte sich daher vielleicht empfehlen, in Kürze auf ihre Geschichte einzugehen.

[1]) Ber. 20/2134—2174.
[2]) „ 21/2310.
[3]) L. Ann. 265/1—24. Z. anorg. Ch. 3/352—369.
[4]) Ber. 20/2769—2770.
[5]) „ 25/378.
[6]) Chem. N. 54/13.

Bis zum Jahre 1878 wurde das Didym für einen einfachen Körper gehalten; erst in diesem Jahre kamen Cleve[1]) und Delafontaine[2]) (78) zu der Vermutung, dass dieser Körper (auf Grund spektroskopischer Untersuchungen) eine weitere Erde mit einem charakteristischen Absorptionsspektrum enthalte, und im Jahre 1879 isolierte Lecoq[3]) aus dem Didym des Samarskits diese neue Erde, welche den Namen „Samarium" erhielt; nachdem schon 1878 aus dem gleichen Mineral das Decipium hergestellt wurde, erkannte Delafontaine nach Lecoqs Entdeckung des Samariums seine damalige Erde als aus Samarium und dem eigentlichen „Decipium", welches farblose Salze liefern sollte, zusammengesetzt. Cleve 1882[4]) bestritt indessen die Existenz letzterer Erde und Marc 1902[5]) glaubte sie als ein Gemenge von Gadolinium ($Y\alpha$) und Yttrium, welches durch Praseodym gefärbt ist, betrachten zu müssen, letzterer Ansicht ist beizupflichten, jedoch mit der Einschränkung, dass die Färbung jedenfalls nicht durch Praseodym, sondern durch Spuren einer Erbiumcomponente verursacht wird.

Marignac 1880[6]) konnte ausserdem aus Yttrium- und Terbium-Material zwei neue Erden abscheiden, welche er mit dem Symbol $Y\alpha$ und $Y\beta$ bezeichnete, und Lecoq[7]) 1886 konstatierte, dass $Y\alpha$ einheitlich war, nachdem er das Mosandrium als ein Gemenge von $Y\alpha$ und Terbinerden identifiziert hatte. $Y\alpha$ erhielt fortan den Namen „Gadolinium"[8]) genannt nach dem Entdecker der alten Yttererde Gadolin.

Marignacs $Y\beta$ erwies sich in der Folge mit Samarium identisch. (Delafontaine 1881).[9])

---

[1]) Oefv. Vet. Hdl. 1878.
[2]) Compt. rend. 87/634.
[3]) „ „ 88/322.
[4]) „ „ 95/33.
[5]) Dissert. München.
[6]) Compt. rend. 90 899—903.
[7]) „ „ 102 647—48.
[8]) „ „ 102 899—902.
„ „ 103/113.
[9]) „ „ 93/63.

Erst im Jahre 1885[1]) gelang es Auer v. Welsbach, das eigentliche Didym in seine beiden Komponenten „Neodym" und „Praseodym" zu zerlegen und zwar dadurch, dass er ein bis dahin nicht gekanntes Trennungsverfahren, nämlich die fraktronierte Krystallisation anwandte. Die Trennung des Didyms in seine Komponenten gehört gegenwärtig zu den leichtesten Aufgaben der Chemie der seltenen Erden — und trotzdem hat es so ausserordentlich langer Zeit bedurft und wurde das Didym in tausenden von Fraktionen früher untersucht, ohne dass jemand nur an die Möglichkeit ferner Trennung glauben wollte — ein sprechender Beweis dafür, wie ausserordentlich schwierig wohl erst die Trennungen bei den Erbin- und Ytter-Elementen sein mögen.

Wie wohl dann durch spätere Untersuchungen zahlreicher Chemiker die Einheitlichkeit des Neodyms und Praseodyms bezweifelt wurde, so wurde derartigen Behauptungen doch von vielen Seiten widersprochen und haben insbesondere die sehr ausgedehnten Untersuchungen im Muthmann'schen Laboratorium, welche mit bedeutenden Quantitäten von Materialien ausgeführt wurden, einwandfrei erwiesen, dass diese beiden Elemente nicht weiter zerlegbar sind.

Auf die Diskussion der hierher bezüglichen Arbeiten sei an dieser Stelle verzichtet, es wird sich im Verlauf der späteren Besprechungen dazu noch reichlich Gelegenheit bieten.

Wir wollen hier auch nicht weiter eingehen auf das Lucium von Barrières (1896)[2]), das Russium von Chroustschoff (1887 und 1897)[3]), das Norium von Svanberg (1845)[4]), das Jorgonium von Sorby (1869 und 70)[5]) und das Nigrium von Church (1869)[6]) welche sich alle als Thorium und

[1]) Monatsh. f. Ch. 6/477—491.
[2]) Chem. N. 74/159.
[3]) Chem. Ztg. 272.
J. Russ. ph. ch. G. 29/206—208.
[4]) Oefv. Vet. Hdl. 1845. No. 3/37.
[5]) Proc. London 17/511.
[6]) Chem. N. 29/121—123.

Zirkon erwiesen, wozu wohl auch die Euxenerde von Hofmann und Prandtl (1901)[1]) zu rechnen sein dürfte.

Welch ausserordentlichen Schwierigkeiten die Indentifizierung derartiger „Elemente" mit bekannten begegnet, werden wir im Verlauf dieser Abhandlung selbst noch beim Thorium des Samarskits beobachten können. Es wird darüber an geeigneter Stelle detailliert berichtet und die neuere Literatur über Thorium einer kritischen Beleuchtung unterzogen werden.

Ganz von der Bildfläche verschwunden sind wieder das Junonium von Thomson (1811)[2]), das Columbium und Rogerium von Smith (1879)[3]), das Austrium von Linnemann (1886)[4]), das Norwegium von Dahll (1879)[5]), das Actinium von Phipsons (1881)[6]) — nicht zu verwechseln mit dem radioaktiven Element aus Thorium —, das Carolinium und Berzelium von Baskerville (1904), das Wasium 1864[7]) von Bahr (1862) und das Donarium von Bergmann (1851)[8]).)

[1]) Ber. 34/1064.
[2]) Trans. Edinb. 6/II.
[3]) Nature. 21/146.
[4]) Compt. rend. 102/1.
[5]) „ „ 89/47—48.
[6]) „ „ 93/378—388.
[7]) Lieb. Ann. 132/227.
[8]) Ann. Chim. 35/235—244.

II.

Trennungs-Methoden, die bisher verwendet wurden.

Die Reindarstellung der Elemente oder ihrer Verbindungen gründet sich gewöhnlich auf Fällungsmethoden, oder sie beruht auf der verschiedenen Löslichkeit von Verbindungen in Agentien, also auf der Krystallisationsfähigkeit; es genügen zumeist verhältnismässig wenig Operationen, um einen Körper in reinem Zustand zu gewinnen. Nicht so bei den seltenen Erden; nur Cer, Thorium und Zirkonium besitzen gegenüber den anderen Elementen der seltenen Erden so charakteristische Unterscheidungsmerkmale, dass es gelingt, dieselben mit einigen wenigen Operationen in verhältnismässig reinem Zustand darzustellen; die grosse Zahl der übrigen Erden bietet keine so bemerkenswerten Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten, und es gelingt die Reindarstellung nur durch Wiederholung einer sehr grossen Zahl einzelner Operationen, welche natürlich eine grosse Menge des Ausgangsmaterials erfordern und schliesslich im Verhältnis zu diesem doch nur eine kleine Menge des reinen Materials liefern; die Zahl der Zwischenfraktionen und die darin enthaltene Substanzmenge ist immer eine sehr grosse gegenüber der der Endfraktionen.

Durch die umfassenden Arbeiten verschiedener Chemiker ist es nun in den letzten fünf Jahren wenigstens gelungen, bei den Ceriterden, d. i. Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium, Trennungsmethoden ausfindig zu machen, welche gestatten, **sämtliche** in einem gegebenen Rohmaterial enthaltenen Erden, wenn auch in kleineren Quantitäten, so doch in genügender Reinheit, bei Anwendung einer nicht allzu grossen Zahl ziemlich einfacher Operationen darzustellen. Dies wird erreicht durch fraktionierte Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate. Diese Methode gibt,

wie schon bemerkt, nur bei den Ceriterden befriedigende Resultate, und es gelingt nicht mit Hilfe derselben die leichter als Samarium-magnesiumnitrat löslichen Bestandteile der gelben Endfraktionen, welche die Ytter- und Erbinerden enthalten, zu trennen! Zu diesem Zweck müssen andere Trennungsmethoden angewendet werden.

Die bisher angewendeten Verfahren waren aber so ungeheuer zeitraubend und zum Teil auch kompliziert, dass man selbst bei Anwendung grösserer Mengen des Ausgangsmaterials gar bald winzig kleine Fraktionen in Händen hatte, mit welchen man schliesslich nichts mehr anzufangen wusste. Dazu kam dann noch die Schwierigkeit der Beschaffung des an und für sich sehr wertvollen Ausgangsmaterials, so dass der Experimentator gewöhnlich über höchstens einige hundert Gramm Ausgangsmaterial verfügen konnte.

Infolge der umfangreichen Arbeiten von Muthmann und Weiss*) über die Trennung der Ceriterden waren ziemlich grosse Mengen von Laugen abgefallen, welche sich aus Erden der Ytter- und Erbingruppe zusammensetzten.

Herr Professor Muthmann übergab mir dieses wertvolle Material zur Bearbeitung Dazu kam dann noch ein grösseres Quantum von norwegischem Samarskit und mehrere Kilogramm roher Yttererden, welche Herr Eugen Tornov in Frankfurt a. M dem hiesigen Laboratorium in dankenswerter Weise überliess. Auch diese wertvollen Materialien wurden mir von Herrn Professor Muthmann zur Bearbeitung übergeben. Ich möchte nicht unterlassen, Herrn Professor Muthmann dafür meinen Dank auszusprechen.

Der Zweck der im Nachfolgenden zu besprechenden Experimental-Untersuchung war eine einfache, praktische Trennungs-Methode für die Ytter- und Erbinerden herauszufinden, wobei insbesondere auf eine event. Trennung des Erbiums Rücksicht genommen werden sollte.

Als Trennungsmethoden konnten von vornherein nur solche in Betracht kommen, welche gestatten, auf **einfache** Weise eine grosse Menge Materials zu verarbeiten. Die

*) Liebigs Ann. 331/1.

bisher zum gleichen Zweck verwendeten Verfahren mussten aber trotzdem einer eingehenden Prüfung unterzogen werden, um sich ein Bild zu machen von ihrer Leistungsfähigkeit und dieselbe mit den Resultaten der neu auszuprobierenden Methoden zu vergleichen. Die Anwendung einer einzigen Trennungsmethode liefert in der Regel nicht rasch genug ein brauchbares Resultat; dies gilt ganz besonders bei den Ytter- und Erbinerden, und es musste auch aus diesem Grunde von Vorteil erscheinen, die anzuwendenden Verfahren möglichst zu variieren. Die qualitative Untersuchung ergab zunächst eine Gleichheit der Erden aus Samarskit und der von Tornov erhaltenen, welche jedenfalls auch aus demselben Mineral hergestellt worden waren. Ganz andere Zusammensetzung zeigte das im hiesigen Laboratorium dargestellte Material aus den Endlaugen der Verarbeitung von Monazit. Aus diesem Grunde konnte an eine Vereinigung mit dem Samarskitmaterial nicht gedacht werden, vielmehr musste die Untersuchung des ersteren ganz unabhängig von diesem ausgeführt werden.

Bevor wir nun an die Besprechung des experimentellen Teiles herantreten, empfiehlt es sich, zunächst eine Uebersicht derjenigen Methoden anzuführen, welcher man sich überhaupt bei Trennungen der seltenen Erden bedient, und sodann klarzulegen, wie weit unsere Kenntnisse der Erbinerden bis heute reichen; es ist dies aus dem Grunde von Nutzen, weil die in Betracht kommenden Literaturangaben sehr häufig widersprechend sind, und zum Teil noch recht verworrene Begriffe über diejenigen seltenen Erden bestehen, welche wir zu den Erbinerden rechnen.

Von den wichtigeren Trennungsmethoden, die hauptsächlich in Verwendung sind, wären kurz folgende in Erinnerung zu bringen:*)

I. Trennung durch Oxydation.

A. Auf trockenem Wege.

1. Glühen der Nitrate, Karbonate, Oxalate. Die gemischten Oxyde werden extrahiert mit:

*) Nach R. Böhm: „Die Darstellung der seltenen Erden". Leipzig 1905.

a) verdünnter Säure,
b) Ammonnitrat,
c) Chlorammonium.
2. Glühen mit Magnesiumoxyd.

B. Auf nassem Wege durch:

1. Oxydationsmittel (wie z. B. Chlor und Hypochlorite, Kaliumpermanganat, Bleisuperoxyd, Hydroperoxyd, Kaliumpersulfat, Bariumsuperoxyd.
2. Elektrolyse.

II. Trennung durch partielle Fällung.

A. Basische Salze.

1. Abtreiben der Nitrate.
2. Schmelzen mit KNO_3.
3. Vermischen der Nitratlösungen mit Oxyden desselben Materials (sog. Oxydverfahren).
4. Vermischen der Salzlösung mit Magnesia.
5. Vermischen der Salzlösung mit Kupferoxyd.
6. Partielle Zersetzung der Halogenverbindungen (Oxychloride).
7. Zersetzung durch viel Wasser
   a) basische Nitratmethode.
   b) „ Sulfatmethode.

B. Hydroxyde und andere Salze durch Fällen mit:

1. Ammoniak.
2. Kali- oder Natronlauge.
3. Alkalikarbonaten.
4. Bariumkarbonat.
5. Kaliumchromat.
6. Ferrocyankalium.
7. Ameisensäure und deren Salze.
8. Essigsaures Kalium, Natrium oder Magnesium.
9. Oxalsäure und deren Salze.
10. Eine Reihe anderer organischer Säuren und deren Salze, sowie Alkaloide etc.

III. Trennung durch Krystallisation.

A. Einfache Salze.

a) Krystallisieren aus wässrigen Lösungen.

1. Sulfate.
2. Nitrate.
3. Chloride.
4. Acetate.
5. Formiate.

b) Krystallisieren aus Alkohol-Chlorform.

1. Sulfate.
2. Nitrate.
3. Acetylacetonate.

c) Krystallisieren aus Säuren.

1. Nitrate.
2. Oxalate.

d) Krystallisieren der Oxalate.

1. Aus Alkaliacetatlösung.
2. Aus Ammonoxalatlösung.

B. Doppelsalze.

1. Kalium- und Natriumdoppelsulfate.
2. Natrium-, Ammonium-, Magnesium- und Wismuth-Doppelnitrate.
3. Kalium- und Ammonium-Doppeloxalate.

IV. Trennungen auf physikalischem Wege.

A. mittels Kohle.

B. Durch Elektrolyse.

Nachdem es nun bei vorstehender Arbeit hauptsächlich darauf ankam, nicht kleine Quantitäten an Material, sondern grosse Mengen und zwar bis gegen 16 kg in Angriff zu nehmen, schieden eine Reihe vorgenannter Trennungsmethoden von vornherein von selbst aus, teils aus praktischen Gründen, teils aus finanziellen.

Welche von den oben angeführten Trennungsmethoden einigermassen mit Vorteil in Verwendung gebracht werden konnte, soll an späterer Stelle dargetan werden. Doch möchte ich gleich hier vorausschicken, dass keine der angegebenen Methoden auch nur entfernt dazu geeignet erschien, eine durchaus brauchbare und elegante Trennung zu ergeben.

Um mich über den Fortgang der Trennung, sowie über die Reinheit der Präparate von Zeit zu Zeit zu orientieren, bediente ich mich zweier Operationen:

1. Der Aequivalentgewichtsbestimmung des betreffenden Materials.

2. Der spektroskopischen Untersuchungen.

Bei der grossen Anzahl von Fraktionen, die ich jeweils erhielt, war natürlich an die zuerst von Bahr und Bunsen bei der Untersuchung der Ytter-Erden angewandte Sulfatmethode zur Bestimmung des Aequivalentgewichts nicht zu denken; ebensowenig konnte die Acetylacetonatmethode nach Biltz oder die Cleve'sche Oxalatmethode berücksichtigt werden.

Diese Methoden sind zu umständlich und die Ausführung einer Aequivalentgewichtsbestimmung nimmt zu viel Zeit in Anspruch. In unserem Falle war es vielmehr nötig, eine Methode zu besitzen, welche bei genügender Genauigkeit in möglichst kurzer Zeit gestattet, das Aequivalentgewicht einer Fraktion zu bestimmen. Stolba hat im Jahre 1882 darauf aufmerksam gemacht, dass die seltenen Erden sich alkalimetrisch bestimmen lassen.

Zur Bestimmung von Aequivalentgewichten verfuhr ich in folgender Weise.

Eine abgewogene Menge der vollständig zu Oxyd verglüten Erde, welche man vor der Einwirkung der Kohlensäure der Luft durch Aufbewahren in einem Exsicator schützen muss, wird in der Hitze in einer zur vollständigen Lösung überschüssigen Menge $\frac{n}{10}$ Salzsäure gelöst, sodann abgekühlt und nach Hinzufügen von Methylorange als Indikator, der Ueberschuss der Säure mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge zurück-

titriert. Die Auflösung des Oxydes wurde in einem schiefgestellten Rundkolben ausgeführt, welcher mit einem kleinen Kühler verbunden war. Die Lösung von etwa 0,5 g Oxyd dauert gewöhnlich nur 10 Minuten. Um genaue Resultate zu erhalten, muss man einen Rundkolben aus bestem Kaliglas verwenden, den man zudem vor seiner erstmaligen Verwendung einige Stunden mit verdünnter Salzsäure auskocht.

Die beschriebene Methode hat einige Aehnlichkeit mit der von Wild*) angegebenen; Wild löst das Oxyd in titrierter Schwefelsäure, fällt die Erde mit normalem Kaliumoxalat und titriert unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zurück. Die Anwendung von Kaliumoxalat bietet keinerlei Vorteile, wie denn auch die Resultate Wilds ziemlich zu wünschen übrig lassen.

Während der Ausführung dieser Untersuchungen wurde von W. Feit und K. Przibylla**) eine Publikation veröffentlicht, in welcher eine Aequivalentbestimmungsmethode angegeben wird, welche auf demselben Prinzip beruht, wie die von mir angewandte, nur mit dem Unterschiede, dass genannte Autoren an Stelle der $\frac{n}{10}$ Salzsäure $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure verwenden. Die mit derselben erhaltenen Resultate sind den von mir erhaltenen durchaus gleichwertig Ich glaube aber doch der Salzsäure den Vorzug geben zu sollen, weil bei Anwendung von Schwefelsäure die Lösung des Oxydes eine wesentlich langsamere ist, während die Chloride in Wasser ausserordentlich löslich sind.

Um mich von der hinlänglichen Genauigkeit des besprochenen Verfahrens zu überzeugen, wurde eine Reihe von Kontrollbestimmungen ausgeführt mit Substanzen, deren Atomgewicht als bekannt vorausgesetzt werden durfte. Beispielsweise wurde gefunden für Calcium ein Atomgewicht von 39,9; es wurde zu dieser Bestimmung Calciumoxyd verwendet, welches durch Verglühen von isländischem Doppelspat gewonnen wurde. Bestimmungen von seltenen

*) Zeitschr. f. anorg. Ch. 38/191.
**) Zeitschr. f. anog. Ch. 43/202.

Erden, deren Atomgewicht durch die Sulfatmethode ermittelt worden waren, ergaben:

	Titriert	Sulfatmethode
Neodym	144,9	144,7
Yttrium von Postins . .	89,67	89,5
„ „ Nilson . .	91,98	90,8
„ „ Urbain . .	91,08	90,9
Samarium „ Weiss . .	150,2	150,39

Die Uebereinstimmung der nach beiden Methoden gewonnenen Resultate ist also eine befriedigende, schon aus dem Grunde, weil es sich bei unseren Bestimmungen der Hauptsache nach nur um Vergleichswerte ganzer Fraktionsreihen handelt.

Die Berechnung des Atomgewichtes gestaltet sich dann folgendermassen; z. B. für Neodym:

Nd_2O_3 abgewogen 0,4673 g
$\frac{n}{10}$ HCl angewandt 156,4 cm³
$\frac{n}{10}$ NaOH verbraucht 73,4 „

HCl verbraucht zum Lösen von Nd_2O_3 83,0 cm³

$$\frac{1/6\ (R_2O_3)\ 8{,}3}{1000} = 0{,}4673$$

$$1/6\ R_2O_3 = 56{,}3$$
$$R_2O_3 = 337{,}8$$
$$O_3 = 48{,}0$$
$$R_2 = 2898{,}$$
$$R = 144{,}9$$

Selbstverständlich muss die Natronlauge auf die Salzsäure eingestellt sein, was durch Indexkorrektion berücksichtigt wird. Die Salzsäure wird von Zeit zu Zeit mit $\frac{n}{10}$ Sodalösung verglichen.

Die fortschreitende Trennung der Fraktionen wurde ausser durch Aequivalentgewichtsbestimmungen auch fortwährend kontrolliert mit Hilfe des Spekroskops, und zwar wurden der Einfachheit halber meistens nur Absorptions-

spektoren beobachtet. Es genügt dies auch in den meisten Fällen vollkommen, da durch die Untersuchung des Absorptionsspektrums im Verein mit der Bestimmung des Aequivalentgewichts gewöhnlich eine eindeutige Erklärung der Zusammensetzung einer anfallenden Fraktion ermittelt werden kann.

III.

Unsere heutigen Kenntnisse über die Erbinerden.

Zu den Erbinerden rechnet man seit den Untersuchungen von Bahr u. Bunsen[1]) (1866) jene Erden, welche durch ein Absorptionsspektrum ausgezeichnet sind.

Es sind das dieselben Erden, welche einige Jahre vorher Delafontaine[2]) als Terbinerde bezeichnet hatte. Das von Bunsen[3]) im Jahre 1875 dargestellte Erbium war indessen nicht rein; erst Cleve[4]) gelang es, auf Grund eingehender spektroskopischer Studien verschiedener Erbium-, Yttrium- und Ytterbiumfraktionen das eigentliche Erbium darzustellen. Bei dieser Gelegenheit stellte er auch Holmium und Thulium fest. Dem Erbium sollten nach Cleve's Untersuchungen folgende Absorptionsbanden angehören:

λ	666,0 – 668,0	schwach
	651,6 – 654,5	stark
	647,5 – 651,5	ziemlich stark
	540,0 – 541,5	„ „
	522,5 – 523,5	sehr stark
	518,5 – 522,5	stark
	486,5 – 487,7	„
	447,5 – 451,5	ziemlich stark

In demselben Jahre untersuchte Lecoq de Boisbaudran[5]) das Spektrum des Erbiums; er berichtet eingehend über den Einfluss von Salpetersäure auf das Spektrum und erwähnt 6 weitere Banden des Erbiums, welches er aus Samarskit gewann; diese Banden sind λ 536,3, λ 540,9, λ 636,3, λ 640,4,

---

[1]) Ann. 137/11 (1866)
[2]) „ 134/115.
[3]) „ 155/381 (1875).
[4]) Compt. rend. (1879) 89 478.
[5]) „ „ (1879) 88, 1167 – 1168 und 89/516—517.

λ 653,4 und λ 640,4.[1]) Lecoq bestätigt im wesentlichen die Beobachtungen von Soret[2]) und Cleve. Die charakteristischen Absorptionsbanden des alten Erbiums sollten nach Locoq sein:

λ	λ
660,9	526,4
654,6	522,8
649,2	520,4
640,4	512,3
563,1	503,8
551,4	491,0
541,3	475,6
538,7	464,8
534,6	456,8
	450,0

Nach Sorets[3]) Untersuchungen sollten dem Erbium noch angehören die schwachen Banden im Blau λ 468 und λ 442 in Indigo.

Nachdem man seit der Entdeckung des Holmiums und Thuliums weiss, dass das alte Erbium ein komplexer Körper ist, bezeichnet man mit Erbinerde jenen Körper, dessen Nitratlösung ausser einer grösseren Anzahl hauptsächlich im Violett und Ultraviolett lagernden Absorptionsstreifen, im sichtbaren Teil des Spektrums vornehmlich zwei Linien gibt, nämlich λ 523,1 und λ 654,7.

Die Bande λ 523,1 wurde immer als ein etwas intensiverer Absorptionsstreifen als λ 654,7 beobachtet.

Krüss und Nilson[4]) beobachteten im Jahre 1887, dass auch die relative Intensität dieser beiden Banden eine wechselnde ist und sie schliessen daraus, dass das Erbium wiederum aus zwei Elementen besteht. Aus dem reichhaltigen Beobachtungsmaterial von Krüss und Nilson lassen sich leicht weitere Belege für diese Behauptung auffinden; die weiteren Untersuchungen von Krüss, P. Kissewetter und Hofmann[5]) konnten diese Ansicht stützen.

[1]) Compt. rend. 89 516—517.
[2]) „ „ (1880) 91/378—381.
[3]) „ „ (1880) 91/378.
[4]) Ber. 1887 20 S. 2160—2161.
[5]) Krüss Z. anorg. Ch. (1893) × 3/353, P. Kissewetter Ber. (1888) 21/2316, K. Hofmann Z. anorg. Ch. (1893) 3/410.

Beim Fraktionieren der äthylschwefelsauren Yttererden des Aeschynits und Monazits erhielt G. Urbain[1]) verhältnismässig sehr günstige Trennungen der Erbiumkomponenten. Die mittleren Fraktionen zeigten folgende Banden:

Aechynitmaterial: λ 654,0, λ 530,0, λ 523,0, λ 485, λ 453,0 bis λ 450,0.

Monazitmaterial: λ 654,0, λ 540,0, λ 523,0, λ 484,0, λ 453,0 bis λ 450,0.

Forsling,[2]) welcher ein von Cleve dargestelltes Erbiumpräparat untersuchte, hält ebenfalls Erbium für einen komplexen Körper; die dem eigentlichen Erbium zukommenden Absorptionsbanden sollten nach Forsling sein:

λ	λ	λ
666,5		
653,0—651,5	487,1	405,8
648,3	484,8—484,2	405,0
549,0	453,6—453,2	379,5—378,9
541,2	450,0—449,4	364,5—364,2
523,1	442,7	363,8—363,5
520,2—518,8	408,4	359,0—358,6
491,0—490,5	407,1—406,6	356,1

Nach den Untersuchungen Cleve's und Soret's ist das Erbium fast immer von Holmium begleitet. Nach den Messungen Sorets[3]) ist dieser Körper durch folgendes Absorptionsspektrum ausgezeichnet:

λ 753,0 schwach
640,4 } sehr charakteristisch
536,3 }
485,5
474,5 sehr schwach und verschwommen
453,0—449,0
430,0 zweifelhaft
etc.

Anstatt λ 430,0 fand Lecoq[4]) λ 427,5, Krüss und Nilson da-

[1]) Ann. Chim. 1900 19/244—245 und 248.
[2]) Bih. K. Vet. Hdl (1898), 99/24 Afd. I N. 7 pag. 7—11.
[3]) Compt. rend. (1880/90) 378—380.
[4]) „ „ 102/1005.

gegen λ 428,5. Diese Bande darf nicht verwechselt werden mit λ 427,0, einer Didymbande.

Im Jahre 1886 teilte Lecoq[1]) mit, dass er das Holmium (= Soret's- Erde *x*) in zwei Elemente zerlegen konnte, in das eigentliche Holmium und das Dysprosium. Dem Holmium sollten angehören: λ 640,4 und λ 536,3; dem Dysprosium λ 756,5, λ 475,0 λ 451,5 und λ 427,5.

Forsling[2]) beobachtete an einem Cleveschen Holmium-Material folgende Banden:

λ 657,4—656,1	λ 452,8—450,0
640,7—640,1	427,4—426,7
543,4	422,1—421,6
540,5	417,7—417,2
535,9	416,1—415,5
485,4—484,8	387,4—386,5
474,0—472,6	365,2—364,5
467,5	

In Aeschynit- und Monazitfraktionen fand Urbain[3]) nur folgende Holmiumbanden: λ 640,0, λ 536,0 (stark) und λ 483,0 (nur in Monazitmaterial).

* * *

S. Forsling[4]) untersuchte neuerdings ein von Longlet dargestelltes Holmiumpräparat und gelangte zu dem Schluss, dass auch das Holmium noch kein einheitlicher Körper ist, sondern aus mindestens 4 Elementen bestehen muss. Ihrem verschiedenen Auftreten nach scheinen die Banden im Rot und Gelb λ 657,4 bis 656,1 zusammen zugehören, ausserdem λ 640,7 bis 640,1 und ferner λ 543,4 und λ 539,9. — λ 540,5 scheint zur ersten Komponente zu gehören.

Zweifelhaft bleiben dann immer noch die Banden λ 474,0 — 472,6, λ 452,8 bis λ 450,0 und λ 427,4—λ 426,1.

Das von Lecoq aufgefundene Dysprosium, der Be-

---

[1]) Compt. rend. 102/1004.
[2]) Bih K. Vet. Hdl. (1899) 24 Afd I N. 7 p. 11—44.
[3]) Ann. Chin. (1900) 19/244—245.
[4]) Bih. K. Vet. Hdl. (1903) 28 Afd. II N. 1/7.

gleiter des Erbiums und Holmiums, war durch die Banden charakterisiert:

λ 451,5	nach der Intensität geordnet.
475,0	
756,5	
427,5	

Bei seinen eingehenden Untersuchungen über Holmium und Erbium hat Forsling[1]) Anhaltspunkte für die complexe Natur des Dysprosiums erhalten.

Gleichzeitig mit dem Holmium entdeckte Cleve im Jahre 1879 das Thulium, welches J. L. Soret[2]) schon vorher in ytterbiumreichen Fraktionen beobachtet hatte.

Forsling[3]) gibt für Thulium folgende Banden an:

λ 701,5
684,5 – 682,8
659,3 – 658,5
464,3 – 463,8
360,4 – 359,5

Schliesslich hätten wir noch des Europiums zugedenken, welches 1896 Demarcay[4]) im Samarskit entdeckte (Σ), welches mit dem von Lecoq[5]) entdeckten Element Z_ε identisch ist. Das Spektrum zeigt folgende schwache Banden:

λ 590,0	λ 465,0
570,0	395,5
535,0	385,5
525,0	380,5

Urbain und Lacombe[6]) gelang es im vergangenen Jahre mit Hilfe der Magnesium-Wismutnitrate das Europium quantitativ von Samarium und Gadolinium abzutrennen[7]).

Die Geschichte der Yttererden, welche kein Absorptionsspektrum geben, wurde schon in der Einleitung ausführlich genug erörtert, so dass wir an dieser Stelle darüber hinweggehen können.

[1]) Bih. K. Svensk Vet. (1899) 24. Afd. I. N. 7/22.
[2]) Compt. rend. (1878) 89 (521—523).
[3]) Bih. K. Vet. Hdl. (1899) 24 Afd. I N. 7 (14—16).
[4]) Compt. rend. 122/728 und (1900) 130/1019 und 132/84 und 131/1469.
[5]) Compt. rend. (1892) 114/575.
[6]) Compt. rend. (1903) 137/792 und (1904) 138/626.
[7]) G. Eberhard Zeitsch. f. anorg. Ch. 45/374.

IV.

Ausgangsmaterial.

Das zur Verfügung stehende Material setzte sich aus drei Teilen zusammen.

1) 6 kg. Yttriaoxyde (roh) von Tornov.
2) 15 kg. Samarskit aus Norwegen.
3) Endfractionen von 20 kg. Monazitrückständen.

Das Tornov'sche Material bestand fast nur aus seltenen Erden; es enthielt nur geringe Mengen von Kalk und bedurfte es zu seiner Verwendung keinerlei Vorarbeiten.

Im Samarskit hingegen mussten erst die darin enthaltenen Erden von den übrigen Metallen und Erdsäuren getrennt werden. Zu diesem Zweck wurde nach zwei verschiedenen Verfahren gearbeitet.

500 g. Samarskit, der nicht sehr fein zermahlen war, wurde mit 150 gr Kohlenpulver im elektr. Ofen bei etwa 100 Ampère und 35 Volt geschmolzen. Das Gemisch schmolz ziemlich leicht und nach einiger Zeit bemerkte man ein helles weisses Licht, das allmählich von der ganzen Masse ausstrahlte. Zugleich bildete sich ein weissvioletter Dampf und ein schwarzbraunes Sublimat, welches sich hauptsächlich an der Anode ansetzte. Dieser Beschlag bestand, wie die Analyse ergab, aus: Bleioxyd, Niob, — Tantal — Titansäure, Yttria und etwas Erbiumoxyd; er war ziemlich stark radioaktiv.

Die Bildung des weissen Lichtes lässt wahrscheinlich auf die Anwesenheit einer kleinen Menge Uran schliessen.

Das erhaltene Carbid war schwarz, spröde und ritzte Glas. Von Säuren wurde es kaum angegriffen, jedoch war es durch Schmelzen mit Kalisalpeter aufschliessbar; diese Operation wurde in einem grossen eisernen Tiegel, den man in einen Windofen setzte, in der Weise vorgenommen, dass man in den geschmolzenen Salpeter das pul-

verisierte Carbid in kleinen Portionen eintrug; die Reaktion, welche dabei auftrat, war äusserst heftig. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser aufgekocht und eine genügende Menge Salpetersäure zugesetzt. Dadurch wird bewirkt, dass sich die seltenen Erden und die übrigen Metalle lösen, die Niob- und Tantalsäure aber im Rückstand bleiben. Die Erdsäuren setzen sich sehr schwer ab. Aus der klaren Lösung wurden sodann die seltenen Erden mit Oxalsäure ausgefällt und die erhaltenen Oxalate zu Oxyden verglüht.

Da sich diese Operation zu unhandlich und zeitraubend erwies, schlug ich vorteilhafter das andere Verfahren ein. 15 kg Samarskit wurden mit der etwa 10 fachen Menge Monokaliumsulfat in grossen eisernen Kesseln geschmolzen und so lange erhitzt, bis vollständige Lösung eintrat.

Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser anhaltend gekocht und von den sich ausscheidenden Erdsäuren (Niob- und Tantalsäure) durch Filtration getrennt. Dabei zeigte sich, dass nach dem jedesmaligen Erkalten und wiederholten Aufkochen des klaren Filtrates immer wieder Erdsäuren sich ausschieden. Nachdem schliesslich selbst bei anhaltendem Kochen keine Trübung mehr wahrnehmbar war, wurden die abfiltrierten Erdensäuren ausgewaschen und getrocknet; die so erhaltene Niob- und Tantalsäure wurde nach dem Marignac'schen Verfahren in Form ihrer Kaliumdoppelfluoride getrennt.

Um nun aus dem Filtrate die seltenen Erden möglichst quantitativ und doch ziemlich frei von Kalk, Eisen und Aluminium etc., die sich in der Gangart des Samarskit finden, zu bekommen, wurde das Filtrat ziemlich stark mit Salzsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und mit heisser Oxalsäure gefällt. Die entstehenden Oxalate wurden gut mit salzsäurehaltigem, heissem Wasser ausgewaschen und das Waschwasser samt Filtrat nochmal in gleicher Weise mit Oxalsäure gefällt. Um noch die letzten Reste an seltenen Erden zu gewinnen, wurde die Salzsäurelösung so lange mit oxalsaurem Ammon und Ammoniak fraktioniert bis ein bleibender brauner Niederschlag von Ferrihydroxyd entstand. (Beweis, dass alle seltenen Erden gefällt waren).

Alle auf diese Weise erhaltenen, ausgewaschenen Oxalate wurden getrocknet und verglüht.

In der nach der Fällung der seltenen Erden und Erdsäuren zurückbleibenden, grünen Lauge, in der sich einige grüne Krystalle abgeschieden hatten, wurden durch qualitative Analyse folgende Metalle nachgewiesen:

Molybdän, Germanium, Kupfer, Eisen, Aluminium, Magnesium und Calicum.

Germanium wurde im Samarskit schon öfters nachgewiesen. Die aus dem Samarskit gewonnenen Oxyde hatten eine schwach gelbliche Farbe und waren identisch mit dem Tornovschen Material, konnten also damit vereinigt werden.

Das Monazitmaterial bestand aus etwa 2 kg gelbgefärbten Lösungen, welche ausser Samarium noch alle in dem Rohmaterial enthaltenen Erden enthielt, welche leichter lösliche Doppelsalze als Samarium bilden.

Dieses Material enthielt also Yttrium, Gadolinium, Erbium, Terbium etc. Die daraus gewonnenen Oxyde hatten eine dunklere Farbe als die Erden aus Samarskit und lieferten bei der Krystallisation ihrer Magnesiumdoppelnitrate ganz andere Resultate als die Samarskiterden. Während die Samarskiterden Lösungen von schwachroter Farbe lieferten, hatten jene eine ausgesprochen gelbe Farbe. Wenn man aber das Spektrum der beiden Substanzen verglich, so fand man, dass die gelben und die roten Lösungen der beiden Ausgangsmaterialien die gleiche Zahl von Absorptionsbanden lieferten, welche sich genau an derselben Stelle des Spektrums befanden, also die gleiche Wellenlänge besassen. Die relative Intensität dieser Banden war nun freilich in beiden Spektren nicht gleichartig, sondern im grossen und ganzen derartig, dass die gelbe Lösung starke Banden an der Stelle zeigte, an welcher die rote Lösung schwache Banden aufwies und umgekehrt. Von einer Vereinigung des Monazitmaterials mit dem Samarskitmaterial konnte also keine Rede sein. Die Untersuchung desselben wurde deshalb auch ganz getrennt, von der des Samarskitmaterials ausgeführt.

A. Samarskitmaterial.

Das Atomgewicht des roten Materials aus Samarskit wurde zu 112,98 bestimmt, dieser niedrige Wert lässt darauf schliessen, dass das Präparat zu etwa 80 % aus Yttrium besteht und der Rest aus schweren Erden (Erbium, Ytterbium, Therbium etc.) sich zusammensetzt.

Im Absorptionsspektrum des Ausgangsmaterials wurden folgende Banden aufgefunden: Salzsaure Lösung, 10 %ig, 20 mm dicke Schicht.

λ 687,5	rot	undeutlich?
666,5	rot	schwach
653,5	rot	ziemlich stark
638,5	rot	schwach, stärker als 666,5
580 —575,6	gelbgrün	stark
574 —571,6	gelbgrün	ziemlich stark
542,5—539,5	grün	ziemlich stark
537,5—535,5	grün	„ „ sehr schwach
523,5—517,0	dunkelgrün	sehr stark
486,5	hellblau	sehr scharf, schmal, links und rechts davon verwaschene Banden
454,0—447,5	dunkelblau	sehr stark, stärker als 523,5—517,0.

Die Bande λ 687,5 befindet sich hart an der Grenze des Infrarot und sie ist infolgedessen nur sehr schlecht beobachtbar, ihre Existenz daher fraglich. Ausser den hier angeführten Banden zeigt das Spektrum noch mehrere andere, welche aber wegen zu geringer Intensität nur als Schatten wahrgenommen werden konnten, daher nicht mitgemessen wurden. Vergleichen wir dieses Spektrum mit dem Erbiumspektrum, welches Cleve gemessen hat, so finden wir eine ziemlich gute Uebereinstimmung in den Angaben der Wellenlängen.

Cleve λ		λ	
schwach	666,0—668,0	666,5	schwach
stark	651,6—654,5	653,5	zieml. stark
zieml. stark	647,5—651,5	638,5	schwach, stärker als λ 666,5
zieml. stark	540,0—541,5	542,5—539,5	zieml. stark

sehr stark	522,5 – 523,5	523,5 – 517,0 sehr stark
stark	518,5 – 522,5	
„	486,5 – 487,7	486,5 sehr scharf, schmal
zieml. stark	447,5 – 451,5	454,0 – 447,5 sehr stark, stärker als λ 523,5 – 517,0

Augenfällig ist dabei auch die verhältnismässig recht gute Uebereinstimmung der Intensitätsverhältnisse der meisten Banden zu einander; insbesondere ist hervorzuheben, dass

λ 666,5 die schwächste der roten Banden ist,
λ 653,5 die stärkste „ „ „ „

und λ 638,5 in ihrer Intensität zwischen beiden steht. Auffällig ist aber, dass im Cleve'schen Erbium λ 522,5 – λ 523,5 die stärkste aller Banden ist, während in unserem Material λ 454 – λ 447,5 die grösste Intensität zeigt, eine Bande, welche bei Cleve viel schwächer erscheint als λ 523,5 – λ 522,5.

In unserem Material ist also die Bande, (welche bei Cleve viel schwächer erscheint als) λ 523,5 – 517,0 (welche eigentlich den Cleve'schen beiden Banden λ 523,5 – λ 522,5 und λ 522,5 – 518,5 entspricht) wesentlich schwächer als λ 454,0 – λ 447,5 während im Cleve'schen Material das Umgekehrte der Fall ist. Dabei bleibt die gute Uebereinstimmung der Intensitätsverhältnisse der meisten Banden zu einander.

Wir werden bei der Untersuchung des Monazitmaterials finden, dass in diesem auch in Rot eine Umkehrung vorhanden ist. Es bleibt nun noch die Zugehörigkeit der Banden

λ 580 – 575,6 (stark)
574 – 571,6 (ziemlich stark) und
537,5 – 535,5 („ „ sehr scharf)

zu ermitteln.

Davon gehören die beiden ersten Banden sicher dem Neodym an, denn das Absorptionsspektrum dieses Elements zeigt an dieser Stelle mehrere starke Banden, welche bei Anwesenheit etwas grösserer Mengen davon in einander fliessen und somit den Eindruck einer einzigen Bande machen. Es sind dies die Neodymbanden: λ 580,8. λ 578,5, λ 575,4, λ 573,3 und λ 571,6.

Die Banden λ 537,5 — λ 535,5 gehört dagegen dem Holmium an, und zwar dem eigentlichen Holmium im Sinne von Lecoq de Boisbaudran, welches also frei ist von Dyprosium. Lecoq führt als charakteristische Holmiumbanden an: λ 640,4 und λ 536,3 (sehr stark).

In unserem Ausgangsmaterial wäre also eine ziemlich grosse Menge Holmium enthalten. Der Begleiter des Holmiums, das Dysprosium ist, durch die Bande λ 453,0—λ 449 charakterisiert. Diese Bande coincidiert mit der blauen Erbium-Linie λ 451,5—λ 447,5; kommen nun beide zusammen vor, so ist der Absorptionsbereich λ 453,0 — λ 447,5 dunkel; in unserem Material hat die entsprechende Bande λ 454 — λ 447,5 also eine derartige Verbreitierung durch die Anwesenheit von Dysprosium erfahren, dass sie breiter erscheint als die starke Erbiumsbande 523,5—518,5.

Es wäre somit in dem Ausgangsmaterial an Elementen, welche Absorptionsspektren liefern, nachgewiesen: Neodym, Erbium, Holmium und Dysprosium.

Ausserdem enthält dasselbe noch sehr grosse Mengen Yttrium, wie aus dem Atomgewicht 112,98 ohne weiteres folgt.

a) Trennungsversuche mit Kaliumchromat.

Neutrale Lösungen der Salze der seltenen Erden geben mit Kaliumchromat Fällungen von Chromaten, welche die allgemeine Formel R_2O_3 $(CrO_3)_3$ + 8 H_2O besitzen.

Muthmann und Böhm [1]) haben solche Chromate mit Vorteil verwendet zur Trennung der Yttererden von den Ceriterden, und es ist ihnen in verhältnismässig kurzer Zeit gelungen mit Hilfe dieser Methode reines Yttrium herzustellen.

Diese Methode schien also günstig für eine Trennung unseres Samarskitmaterials zu sein und es wurde zunächst das ganze Material einer systematischen Fraktionierung mit Kaliumchromat unterworfen. Die Apparatur war dieselbe, wie sie Muthmann und Weiss [2]) beschrieben haben.

Demzufolge wurde das ganze Samarskitmaterial (nämlich 12 kg) gut verglüter Oxyde in verdünnter Salpetersäure gelöst,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33/42—49.

[2]) Lieb Ann. 320/268.

mit Kalilauge fast ganz neutralisiert und die Lösung auf 12 Schalen verteilt, deren Inhalt man auf je 5 Liter verdünnte.

Das Fraktionieren wurde in 12 Liter fassenden Rundkolben ausgeführt, durch Einblasen von 2 Liter 10%iger Kaliumchromatlösung durch gespannten Dampf, der auch zugleich das Rühren zu besorgen hatte.

Nach jedesmaliger Fällung wurde Niederschlag und Flüssigkeit in die Porzellanschale zurückgegossen und auf einem Gasofen auf etwa 4 Liter eingedampft, sodann abgenuscht, ausgewaschen und von neuem fraktioniert, solange, als mit Kaliumchromat noch Fraktionen zu erzielen waren. Alle 12 Schalen wurden in Parallele mit einander durchfraktioniert und Niederschläge gleicher Nummer mit einander grundsätzlich vereinigt.

Von sämtlichen Niederschlägen wurde ein kleiner Teil auf Oxyd verarbeitet zum Zwecke der Bestimmung des Atomsgewichts und der Untersuchung des Spektrums.

Die Resultate finden sich auf umseitiger Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Nachdem nach Fraktion 17 auf Zusatz von Kaliumchromat keine Fällung mehr entstand, wurde die Flüssigkeit mit Kalilauge vollkommen neutralisiert und stark alkalisch gemacht, wobei ein schleimiger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, in Salzsäure gelöst, abermals mit Ammoniumoxalat gefällt und aus dessen salzsaurer Lösung mit Oxalsäure ein Niederschlag erhalten, dessen Atomgewicht, zu 112,7 ermittelt wurde.

Bei Fraktion A 1 zeigte sich nun eine ganz eigentümliche Erscheinung, die erst nach langer Zeit und nach einer Reihe von Versuchen enträtselt werden konnte. Der schwer absaugbare, weil etwas schleimige Niederschlag wurde getrocknet, mit Salzsäure und Alkohol zu Chromisalz reduziert und die Erden mit Oxalsäure daraus gefällt. Das daraus gewonnene Oxyd war von grauer Farbe.

Da weder verdünnte, noch konz. Säuren dieses Oxyd merklich angriffen, wurde es mit Monokaliumsulfat geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und die Erden mit Schwefelammonium gefällt. Die verdünnte salzsaure

Fraktion A.

Nr. der Fraktion	Menge der Chromate	Farbe der Chromate	Farbe der Oxyde	Mikroskopischer Befund	Spektroskopischer Befund	Atomgewicht	Bemerkungen
1	gr. 42	dkl.-oliv		sehr klein, rundliche Körnchen			
2	460	hell-oliv	dkl.-gelb	sehr kleine spitze Priesm., doppeltbrechend gerade Auslöschung	Wenig Er., viel Nd.	136,56	Spur ungelöst in H.Ch.
3	995	„		grössere spitze Prismen, vereinzelnt.gut begrenz. grosse Tafel	wie 2	130,11	„
4	625	heller wie 3		Noch grössere Prismen gerade Auslöschung, kl. Tafeln	Er. reicher weniger Nd.	131,21	Klar gelöst
5	605	gelb (grünstichig)		Etwas gröss. Prismen, einig Zwill. gerade Auslösch.	Er. reicher noch weniger Nd.	116,01	Spur ungelöst
6	795	gelb	hellgelb	wie 5	viel Er ganz wenig Nd	111,93	Klar
7	445	„	fast weiss	kleine Prismen, keine Zwill. etwas gelbe Globuliten	Er. ärmer Nd. frei	113,6	„
8	315	„	„	ebenso jedoch grosse Prismen	Erbium	109,9	„
9	600	„	„	wie 8 jedoch kleine Globuliten	wenig Erbium	97,1	„
10	585	„	„	wie 9 etwas kleinere Krystalle	nur noch grüne Linie v. Er.	97,1	„
11	435	„	„	wie 10	schwach Er. halt	91,0	„
12	435	„	weiss	wie 11 vereinzelt Zwillinge	noch schwächer	88,1	„
13	285	„	„	gelbe Globuliten wenig Prismen	Er. und Nd. frei	102,4	„
14	100	„	„	gelbe Globuliten keine Prismen	wie 13	89,5	„
15	50	„	„	wie 14	„	79,9	„
16	50	„	„	amorph	„	62,0	„
17	50	„	„	amorph	„	58,4	Keine selt. Erden mehr da mitOxalsäure kein Niederschl.

Lösung dieses Niederschlages wurde in der Hitze mit heissem Ammonoxolat gefällt und das gebildete weisse, krystallinische Oxalat, zu einem in Salzsäure unlöslichen, hellgrauen Oxyd verglüht; wurde dieses Oxyd mit Salzsäure und Jodkalium andauernd gekocht, so konnte in der Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd Cer nicht nachgewiesen werden.

Das Oxyd wurde hierauf mit Fluorammonium und konz. Schwefelsäure abgeraucht, wobei sich ein im kalten Wasser lösliches, in heissem Wasser dagegen unlösliches Sulfat ergab. Dieses Salz bestand aus mikroskopischen, sehr langen Prismen; es wurde 2 mal umkrystallisiert und sodann analysiert.

Das Sulfat war im Exsicator getrocknet worden. Durch einfaches Verglühen sowohl, als auch durch Fällung mit Ammoniak und Verglühen des erhaltenen schleimigen Hydroxydes wurden mehrere Bestimmungen ausgeführt, welche ergaben:

Metalloxyd	18,03 % und
	18,67 %
SO_3	34,33 %
	34,42 %

Bei der Bestimmung des Wassers ergab sich, dass bei 150° noch keine Gewichtskonstanz erreicht werden konnte. Noch stärkeres Erhitzen war nicht ratsam, da bei noch höherer Temperatur eine Zersetzung des Sulfates wahrscheinlich war. Deshalb wurde das bei 150° getrocknete Salz analysiert, um die vorigen Resultate zu kontrollieren. Es wurde gefunden:

Metalloxyd 29,86 %, SO_3 = 55,37 %

Diese beiden Werte stehen in richtiger Proportion zu den Vorigen:

$$18{,}67 : 34{,}42 = 29{,}86 : x;$$

x = 55,05, ein Wert, der gegenüber 55,37 nicht sehr wesentlich differiert. Die gefundenen Werte mussten also richtig sein.

Es wurde nun mehr Zirkonsulfat, nach genau dem gleichen Verfahren hergestellt wie obiges Sulfat. Dasselbe ist in heissem Wasser besser löslich als im kalten (Unterschied gegenüber Fraktion I) und erweist sich unter dem Mikros-

kop als aus kleinen Krystallen gebildet, welche einen mehr kubischen Eindruck machen, als die der Frakt. I, auf keinem Fall aber lange Prismen vorstellen.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	
ZrO_2	27,79 %	27,58 %	. . 2
SO_3	46,16 %	46,32 %	. . 5,06
H_2O	26,25 %	—	. . 12,82

Daraus berechnet sich die Formel

$$Zr_2\ H_2\ (SO_4)_5.\ 12\ H_2O$$

Saure Sulfate des Zirkons wurden schon von Paykull[1]) dargestellt, nämlich:

$3\ Zr\ O_2.\ 4\ SO_3.\ 15\ H_2O$ und $6\ Zr\ O_2.\ 7\ SO_3.\ 19\ H_2O$

Wir hätten also hiemit hier ein drittes Salz dieser Art. Die Analyse liess mit Sicherheit erkennen, dass die Fraktion I nicht aus Zirkon bestand. Die naheliegende Vermutung, dass sie aus Thorium bestehe, musste auf Grund der qualitativen Eigenschaften und der obigen Analysen von der Hand gewiesen werden.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Fraktion I mit Flussäure oder Fluorammonium entstand ein schleimiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein rein weisses Pulver darstellte.

Beim Erhitzen ist es zuerst grau, um dann intensiv gelb gefärbt zu erscheinen, welche Farbe beim Erkalten wieder verschwindet. Nach dem Glühen an der Luft ist die Substanz fluorfrei, wird also vollständig zersetzt.

Das bei 150° getrocknete Fluorid wurde im Tiegel verglüht und ergab einen Oxydgehalt von $MO_2 = 73{,}86\ \%$.

Mit Flussäure auf dem Wasserbade abgeraucht und drei Stunden lang bei 106° getrocknet, ergab das Fluorid nach dem Glühen eine Oxydmenge, welche 77,16 % des Fluorides ausmachte.

Es wurden nun mit Fluorid eine grosse Anzahl von Metalloxyd-, Wasser- und Fluorbestimmungen gemacht, die seltsamer Weise trotz sorgfältigster Genauigkeit nie übereinstimmende Resultate ergaben.

[1]) Paykull, Jahresber. 1879/241.

Die aus dem Fluorwasser- und Metalloxydgehalt berechneten Atomgewichte schwankten zwischen 198 und 270. Die Bestimmungen des Atomgewichtes mittels der Acetylacetonat-Methode v. Bilz[1]) ergab ein Atomgewicht von 249,6 und 248,2.

Nachdem man aus diesen Daten Anhaltspunkte nicht hatte gewinnen können, wurde das Oxalat hergestellt, ein feines, amorphes Pulver, welches beim Filtrieren durch die Poren des Baratfilters geht und erst nach längerem Erhitzen krystallinisch und filtrierbar wird. Das daraus durch Verglühen erhaltene Oxyd ist fast weiss.

Eine Reihe von Analysen ergab folgende Resultate:

MO_2	55,81	55,32	55,24	55,38	55,35	55,57	55,44%
C_2O_3	—	34,54	32,93	30,02	32,30	34,04	—
H_2O	15,06	15,19	17,11	17,31	16,64	15,13	—
		II	III	IV	V	VI	
		105,05	105,28	102,71	104,29	104,74	

Nachdem also sämtliche Resultate zu hoch waren, musste festgestellt werden, ob das bei der Verbrennung erhaltene Oxyd nicht noch andere Fremdkörper enthielt.

Durch 3-stundenlanges Verglühen am Gebläse wurde die Abwesenheit von Kohlendioxyd ermittelt, nachdem jetzt noch Gewichtskonstanz der angewandten Substanz herrschte.

Auch war das Oxyd frei von Chlor, Schwefelsäure und Stickstoff.

Auch durch Glühen im Wasserstoffstrom, wobei die Substanz schwarz wurde, ergab sich das gleiche hohe Resultat, womit die Existenz einer niederen Oxydationsstufe hinfällig war.

Die schwarze Farbe des Oxyds rührte von Beimengungen kleiner Kohlenteilchen her, denn nach dem Glühen im Sauerstoffstrom erschien das Oxyd wieder weiss und in den Absorptionsgefässen ergab sich eine Gewichtszunahme, welche der Gewichtsabnahme des schwarzen Oxydes genau äquivalent war.

Eine Kohlenstoffbestimmung mittels Braunstein ergab fast den gleichen Gehalt an CO_2 wie früher bestimmt wurde. 33,24% im Gegensatz 32,21%.

([1] Lieb. Anm. (1903) 331/350.

Nachdem sich nun, wie aus diesen Tatsachen hervorgeht, eine gewisse Aehnlichkeit des vorliegenden Oxydes mit den Eigenschaften des Thoriumoxydes nicht verkennen lässt, erscheint es nicht uninteressant, einen Vergleich beider Oxyde anzustellen.

Beide Oxalate sind weiss, leicht zu Oxyd verglühbar. Thoriumoxyd wird dabei ein feines weisses Pulver mit einem schwachen Stich in's Rötliche, während unser Oxyd, als ein grobkörniges Pulver, das in der Hitze gelb, in der Kälte isabellenfarbig ist, erhalten wird.

Beide Oxyde reagieren schon in der Kälte mit Flusssäure, wobei Thoriumoxyd rascher angegriffen wird und in eine käsige, weisse zusammenhängende Masse übergeführt wird, während unser Oxyd lange seine Farbe und körnige Form beibehält. Thoriumfluorid ist rein weiss, und bleibt beim Erhitzen gelb.

Die Schmelze mit Kaliumbisulfat ist im Falle des Thoriums farblos, bei unserem Oxyd gelb.

Beide Schmelzen lösen sich nur äusserst langsam (2 Tage) in Wasser, rascher nach Zusatz von Ammoniumnitrat. Die Lösung ist dann eine vollkommene.

Bei Zusatz von Ammoniak ist die Fällung schon in der Kälte vollständig, wobei sich weisse voluminöse Niederschläge bilden. Das Thoriumhydroxyd bleibt beim Liegen an der Luft rein weiss, während das Hydroxyd, das aus unserem Oxyd erhalten wurde, eine gelbliche Farbe annimmt.

Bei der Analyse des Thoriumoxolates erhielt ich folgende Resultate:

H_2O	9,93	9,61	9,44
C_2O_3	32,41	31,78	31,25
ThO_2	59,77	59,81	60,42
	102,11 %	101,20 %	101,11 %

woraus die Formel $Th(C_2O_4)_2\ 2^1/_2\ H_2O$ resultiert.

Nach allen diesen Untersuchungen und vielen anderen, hier nicht weiter erwähnten Versuchen, wurde die Erklärung des merkwürdigen Verhaltens des Oxydes von Fraktion I darin gefunden, dass ein geringer Gehalt von Cer im Oxyd enthalten ist. Dieser Gehalt an Cer beeinflusst die Reaktio-

nen des Thoriums bezw. die überschüssige Menge des Thoriums gegenüber der geringen Quantität des Cer derart, dass es weder gelingt das Thorium noch das Cer durch Reaktionen nachzuweisen. Die geringe Menge des Cerdioxyd im Thoriumoxyd, ist selbst durch andauerndes Kochen mit Salzsäure und Jodkalium nicht in Lösung zu bringen, und mit Wasserstoff-Superoxyd nicht nachweisbar. Ausserdem verändern sich aber auch die Löslichkeitsverhältnisse des Thoriumoxydes und des Oxalates in so merkwürdiger Weise, dass eine Täuschung nur zu leicht möglich ist; insbesonders sind es die Konzentrationsverhältnisse und die Versuchs-Temperaturen, welche die bekannten Eigenschaften des Thoriums verändert erscheinen lassen. Die Anwesenheit des Cers ergibt noch eine weitere Komplikation: In geglühtem Zustande, also im Oxyd der Fraktion I, ist das Cer als 4-wertiges Metall enthalten, während in den Salzen (z. B. Oxalat) das Cer als 3-wertiges Element auftritt; bei den Oxalatanalysen macht sich dies in der Weise geltend, dass das 3-wertige Cer Sauerstoff aufnimmt und somit das Endresultat erhöht. Dazu tritt dann noch eine weitere störende Eigenschaft des Thoriums; das Thoroxyd hat nämlich die Eigenschaft beim Erkalten ziemlich stark Gase (besonders Sauerstoff und Wasserstoff) zu absorbieren; dadurch erklären sich auch ungezwungen, die etwas zu hohen Resultate bei der Analyse des Thoriumoxalates.

Die in der Tabelle auf Seite 43 bezeichneten Chromate wurden nun nach ihren Atomgewichten vereinigt, wobei vier Fraktionen N, E, I und Z entstanden, die Fraktion Z wurde einstweilen zurückgestellt.

Die Chromate wurden hierauf in Salpetersäure gelöst und wieder mit je 50 g $K_2 CrO_4$ und 100 cm^3 NH_3 gelöst in 1 Liter Wasser fraktioniert.

Das rotbraune Oxyd der Fraktion N 1 hinterlässt beim Erwärmen mit Salzsäure einen weissen Rückstand. Wird letzterer ausgewaschen, so geht er allmählich in Lösung. Dieses Verhalten behält das Oxyd selbst nach starkem Glühen im Perrotofen bei.

Eine Probe wurde mit Kaliumbisulfat geschmolzen, wo-

Fraktion N

Enthält A 2 mit A 4 Atomgewicht 136—130.

Nr. der Fraktionen	Farbe der Chromate	Farbe der Oxyde	Spektroskopischer Befund	Atomgewicht	Bemerkungen
1	dklbraun	rotbraun		—	Oxyd hinterlässt b. Behandeln m. H Cl 1 unlöslich. Rückst.
2	schmtzgr.	gelbbraun	Nd, zieml viel Er.	140,7	Oxyd nicht vollständig gelöst
$2^1/_2$	schmtzglb.	dklgelb	< Nd > Er.	137,1	
3	dklgelb	heller	ziemlich viel Er. < Nd	145,9	
4	⋮	hellgelb	sehr wenig Nd, viel Er.	133,8	
5	|	blassgelb	kein Nd, viel Er.	126,8	
6	|	fast weiss	< Er.	120,3	
7	|	wie 6	< Er.	112,7	
8	|	weiss	< Er.	105,2	
9	↓	„	Spur Er.	102,1	Spur ungelöst.
10	hellgelb	„	„ „	101,1	

Fraktion E

Enthält A 5 mit A 8 Atomgewicht 116 – 109.

No. der Fraktionen	Farbe der Chromate	Farbe der Oxyde	Spektroskopischer Befund	Atomgewicht	Bemerkungen
1	dkloliv.	gelb	wenig Nd, viel Er.	124,9	
2	heller	⋮	„ „ „ „	120,1	
3	dklgelb.	|	„ „ „ „	119,6	
4	⋮	|	Spur Nd, zieml. viel Er.	129,6	
5	|	|	kein Nd. viel Er.	126,3	
6	|	|	„ „ „ „		Es entstand mit Oxalsäure keine Fällung.
7	|	|	< Er.	123,84	
8	|	|	viel Er.	118,9	
9	|	|	„ „	114,8	
10	|	|	< Er.	115,2	
11	|	|	< Er.	107,6	
12	|	|	< Er.	104,1	
13	|	|	Spur Er.	101,1	
14	↓	↓	farblos	101,6	
15	hellgelb	weiss	„	102,4	

bei eine klare, gelbe Schmelze entstand, die in Wasser nur zum Teil, in Salzsäure aber beim Erhitzen vollständig löslich war. Beim Erkalten schied sich wieder ein gelber Niederschlag aus, welcher sich als Cerisulfat erwies.

(H_2O_2 bewirkte Entfärbung und Ammoniak und H_2O_2 rief den intensiv. braunen Niederschlag von Ceri-Hydroxyd hervor).

Fraktion I.

Enthält A 9 mit A 13, Atomgewicht 102–88.

No. der Fraktion	Farbe der Chromate	Farbe der Oxyde	Spektroskopischer Befund	Atom-gewicht	Bemer-kungen
1	dunkelgelb	weiss (Stich in's Gelbe)	Spur Nd, ziemlich viel Er.	99,5	
2	etwas dunkler	⋮	kein Nd, wenig Er.	98,3	
3	heller		„ „ „ „	100,6	
4	⋮		„ „ „ „	111,2	
5			„ „ „ „	107,1	
6			„ „ „ „	107,3	
7			„ „ „ „	108,8	
8			weniger Er.	109,5	
9			„ „	109,6	
10			„ „	104,9	
11			„ „	101,2	
12	gelb		„ „	102,3	
13	⋮		fast farblos	99,3	
14	⋮	⋮	farblos	100,8	
15	hellgelb	völlig weiss	„	100,7	

Im Filtrat konnte Didym mit Hilfe des Spektrums nachgewiesen werden.

Wie aus den Tabellen der Fraktionen N, E und I ersichtlich ist, war die Trennung der einzelnen Fraktionen eine ganz ungenügende. Die Trennungsmethode, wie sie Böhm angegeben hat, erwies sich also für eine grössere Quantität an Material als durchaus unzureichend.

b) Fällung mit Oxalsäure.

Um eine rasche Trennung zu erreichen, griff ich auf die alte Mosander'sche Methode zurück, die sich bekanntlich auf die Tatsache gründet, dass beim Fällen einer Lösung seltener Erden mit Oxalsäure zuerst die schwächsten Basen und zuletzt die stärksten gefällt werden. Da hierbei unlösliche Erdoxalate gebildet werden und zu gleicher Zeit die betr. Mineralsäuren in Freiheit gesetzt wird, so ist diese Methode mit der Löslichkeit der Erdoxalate in Mineralsäure verknüpft.

Zu diesem Behufe vereinigte ich die Fraktionen No. 2 mit 4 und E 1 mit 4 zu der Fraktion B und löste dieses Chromatgemisch in verdünnter Salpetersäure. Diese Lösung wurde mit je 200 gr. Oxalsäure, in 2 Liter Wasser gelöst, fraktioniert. Ebenso wurde mit den übrigen Fraktionen verfahren. Die umstehenden Tabellen zeigen den Verlauf der durchgeführten Operationen.

Die gleiche Operation wurde bei sämtlichen Fraktionen B, C, D und I, die alle wieder vereinigt wurden, mit 100 gr Oxalsäure (auf 1 Liter Wasser) wiederholt, wobei bei B 7 Unterfraktionen erhalten wurden, deren Atomgewichte zwischen 133,8 und 73,7 schwankten. C, D und I ergaben 4 bezw. 4 und 9 Unterfraktionen mit Atomgewichten zwischen 111,5 und 103,3; 96,5 und 91,8; und endl. 97,6 und 80,16 und 80,16.

Nachdem nun auch die Fraktioniermethode mit Oxalsäure nicht den gewünschten Erfolg brachte, ging ich zur

Fällung mit Ammonoxalat

über und zwar war hiefür der Grund massgebend, dass durch Zugabe von freier Oxalsäure immer mehr freie Mineralsäure

Fraktion B.

Enthält N 2 mit 4 und E 1 mit 4, Atomgewicht 145,9—119,6.

Nr. der Fraktion	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Spektroskopischer Befund	Atom-gewicht	Bemerkungen
1	weiss (Stich ins rötliche)	gelb	Spur Nd, viel Er.	130,4	
2	weiss	hellgelb	viel Er.	125,6	
3	„	„	wenig Er.	98,7	

Fraktion C.

Enthält N 5 mit 7 und E 5 mit 10, Atomgewicht 126,8—112,7.

No. der Fraktion	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Spektroskopischer Befund	Atom-gewicht	Bemerkungen
1	weiss	hellgelb	wenig Er.	100,4	
2	„	„	„	111,8	
3	„	„	„	110,5	
4	„	„	„	107,8	
5	„	fast weiss	fast farblos	104,9	

Fraktion D.

Enthält N 8 mit 10, E 11 mit 15, Atomgewicht 107,6—101,1.

No. der Fraktion	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Spektroskopischer Befund	Atom-gewicht	Bemerkungen
1	weiss	hellgelb	Spur Er.	94,4	
2	„	„	„	93,2	
3	„	fast weiss	fast farblos	95,0	

Fraktion I.

Enthält I 1 mit 15, Atomgewicht 111,2—98,3.

No. der Fraktion	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Spektroskopischer Befund	Atom-gewicht	Bemerkungen
1	weiss	fast weiss	fast farblos	96,5	
2	„	„	„ „	95,8	
3	„	weiss	farblos	94,0	

Fraktion E.

Enthält B 1 mit I.

No. der Fraktion	Farbe der Oxyde	Spektroskopischer Befund	Atomgewicht	Bemerkungen
1	dunkelbraun	Nd — Er.	134,9	
2		< Nd < Er.	126,5	
3	hellbraun	< Nd < Er.	113,4	

Fraktion F.

Enthält B 6 und C 1 mit 4.

No. der Fraktion	Farbe der Oxyde	Spektroskopischer Befund	Atomgewicht	Bemerkungen
1	hellbraun	Kein Nd — Erbium	111,9	
2	gelb	< Er.	110,1	
3		< Er.	106,7	
4		< Er.	98,3	
5	hellgelb	wenig Er.	—	Kein Niederschlag mehr.

Fraktion G.

Enthält D 1 mit 4, I 1,4 mit 8.

No der Fraktion	Farbe der Oxyde	Spektroskopischer Befund	Atomgewicht	Bemerkungen
1	hellgelb	wenig Erbium	99,7	
2		„	95,6	
3		„	94,8	
4		„	93,5	
5		„	92,0	
6	fast weiss	Spur Erbium	90,5	

Fraktion H.

Enthält B 7, I 2, 3, 9 und 10.

No. der Fraktion	Farbe der Oxyde	Spektroskopischer Befund	Atomgewicht	Bemerkungen
1	hellgelb	Spur Erbium	99,9	
2		fast farblos	94,7	
3	weiss	farblos	71,9	

abgeschieden wird, die dann ein suessives Ausscheiden der einzelnen Bestandteile des Oxalatgemisches hintanhält.

Es wurde deshalb mit je 100 gr Ammonoxalat im Fraktionierkolben fraktioniert.

Die angeführten Atomgewichtsbestimmungen lassen erkennen, dass durch Anwendung von Ammoniumoxalat keine günstigeren Resultate erzielt werden konnten.

c) Fraktionen mit Ammoniak.

Die Mosander'sche Ammoniakmethode, die darin besteht, dass man die verdünnte Erdenlösung mit verdünntem Ammoniak fraktioniert und die auf diese Weise erhaltenen Niederschläge getrennt für sich untersucht, gehört wohl immer noch zu den besten Trennungsmethoden, die wir kennen. Das Prinzip der Trennung basiert auf der Tatsache, dass die Erden mit der geringsten Basizität zuerst ausfallen.

Die Ausführung genannter Methode wurde folgendermassen gehandhabt:

In einen grossen Fraktionierkolben, der gut angewärmt wurde, brachte ich die zur Verarbeitung gelangende Lösung.

Durch ein Glasrohr wurde nun Dampf und Ammoniak in die Flüssigkeit eingeblasen und zwar von letzterem jeweils 30 cm^3. Die ersten 5 Niederschläge, die man auf diese Weise erhielt, wurden vereinigt und dann untersucht wie untenstehende Tabelle ausweist.

Fraktion K.

Enthält E 1 mit 4 Atomgewicht 134—120.

No. der Fraktion	Farbe der Oxyde	Spektroskopischer Befund	Atom-gewicht	Bemerkungen
1*	dunkelgelb	viel Erb., wenig Nd.	145,8	
2*		> Er. < Nd.	144,2	
3*		> Er. < Nd.	140,6	
4*		> Er. < Nd.	136,7	
5*		> Er. < Nd.	132,8	
6*		> Er. < Nd.	126,5	
7*		> Er. plötzl. viel Nd.	119,4	
8*		geringe Spur Er, viel Nd.	112,0	
9*	hellgelb	nur Nd	—	

*) bedeutet immer je 5 Niederschläge zu einer Fraktion vereinigt.

Diese Methode war bis jetzt weitaus die Beste; sie besitzt nur den einen Nachteil, dass sie in Folge des überaus beschwerlichen Abnutschens der Niederschläge ungeheuer zeitraubend ist, speziell in Anbetracht der zu trennenden grossen Quantitäten.

Von den auf gleiche Art und Weise verarbeiteten Fraktionen L, das E 5 und 6 und F 1 mit 6 enthielt, ergaben sich die Atomgewichte der 9 Unterfraktionen zu 130,5—97,9; bei Fraktion M, das sich aus F 7 und 8, G 1 mit 13 und H 1 mit 5 zusammensetzte, schwankten die Atomgewichte der 13 Unterfraktionen zwischen 85,6 und 108,2.

Die ersten 6 Unterfraktionen v. M und die letzten 4 von L wurden wieder zu Fraktion N vereinigt und wieder weiter mit 200 cm^3 Ammoniak fraktioniert. Hiebei entstanden wieder 2 Fraktionen N 1 und N 2. Auf gleiche Weise wurde auch bei den anderen Fraktionen verfahren und dadurch weitere Unterfraktionen O 1 und 2, P 1 und 2, Qu 1 und 2 und R erhalten.

Die Atomgewichtsdifferenzen waren indessen trotz der aufgewendeten langen Zeit und sehr vieler Arbeit nicht so zufriedenstellend, dass an ein Fortsetzen dieser Trennungsmethode zu denken gewesen wäre. Die beste Fraktion mit einem Atomgewicht von 144,93 (K 1 mit 20) wurde auf die Seite gestellt.

d) Trennung mittels fraktionierter Krystallisation der Magnesiumnitrate.

Demarcay hat darauf hingewiesen, dass die Magnesiumdoppel-Nitrate sich sehr gut zur fraktionierten Krystallisation eignen, besonders wenn es sich darum handelt, ziemlich bedeutende Mengen von Samarium und Gadolinium abzuscheiden.

Auer v. Welsbach schlägt vor, die der Yttriumgruppe nachstehenen Erden mit Hülfe basischer Salze abzuscheiden.

Im Bezug auf das Samarium lieferte die Methode aber keine besonders ermutigenden Resultate. Muthmann und Weiss urteilen darüber folgendermassen: Wir wollen durchaus nicht behaupten, dass Auer's Methode nicht schliesslich auch reine Präparate liefert, wenn man die Operationen ge-

nügend lange fortsetzt und nur die Darstellung kleiner Mengen im Auge hat, wie sie zur Bestimmung von Atomgewichten nötig sind; aber wenn es sich darum handelt, grosse Quantitäten zu gewinnen, ist die Demarcay-Drossbach'sche Methode unbedingt vorzuziehen.

Demarcay hatte bei seinen Arbeiten besonders die Darstellung von Gadolinium, Samarium und bisher noch unbekannten Erden der Erbium- und Yttriumgruppe im Auge. Er krystallisiert seine Magnesiumdoppelnitrate aus salpetersaurer Lösung; Drossbach, welcher die Demarcay'sche Methode weiter verfolgte, fand nun, dass bei den 5 Erden der engeren Cergruppen das Krystallisieren aus völlig neutraler oder besser noch schwach alkalischer Lösung überraschend schnell zu einer Trennung führt. Auf dieser Beobachtung beruht nun die Methode, welche Wuthmann und Weiss vorschlugen und die auch von mir in Anwendung gebracht wurde.

Es wurden 6 kg des Erbiummaterials auf einmal in Arbeit genommen. Das Material wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dann unter Erwärmen solange Salpetersäure zugegeben, bis eben vollständige Lösung erfolgt war. Sodann wurde das gleiche Volum Salpetersäure von derselben Konzentration zugegeben und nun Magnesia usta (die käufliche des Handels) so lange hinzugefügt, als noch Lösung erfolgte. Da das herzustellende Doppelsalz die Formel $2\ M\ (NO_3)_3\ 3\ Mg\ (NO\ 3)_2 \cdot 24\ H_2O$ besitzt, so trifft man das richtige Verhältnis am bequemsten, wenn man zur Lösung des Erdmaterials und der Magnesia gleiche Mengen Salpetersäure verwendet, wobei man auf einen Kohlensäuregehalt der Oxyde keine Rücksicht zu nehmen braucht.

Am Schlusse setzt man die Magnesia in kleinen Portionen so lange zu, bis die Flüssigkeit gegen Kongo deutlich alkalisch reagiert. Die konzentrierte Salzlösung hat die Eigenschaft in der Kälte kleine Mengen von Magnesia aufzulösen, die dann der Flüssigkeit alkalische Reaktion verleihen. Nun wird die konzentrierte und sehr schwere Flüssigkeit verdünnt, bis das Volumen 10—15 Liter beträgt und zum Sieden erhitzt. Die überschüssige Magnesia fällt sodann die Verunreinigungen,

Eisen, Mangan, Aluminium, Kieselsäure u. s. w. vollständig in Form eines galatinösen Niederschlages aus, der meist dunkelbraun gefärbt ist und verhältnismässig verschwindend geringe Mengen der Erdoxyde enthält. Von diesem Niederschlag wird die Flüssigkeit abgesaugt und in einer grossen Porzellanschale eingedampft, bis der an einem dicken kalten Glasstab, der in die Flüssigkeit eingetaucht wird, hängen bleibende Tropfen zu krystallisieren anfängt. Alsdann lässt man abkühlen, löst die zunächst an der Oberfläche sich bildende Krystallhaut durch Aufspritzen von Wasser wieder auf und wartet bis die Flüssigkeit kalt ist. Dann giesst man die Mutterlauge von den Krystallen ab, löst diese wieder in möglichst wenig Wasser in der Siedehitze auf, dampft die Mutterlauge etwas ein und lässt nun beide Flüssigkeiten wiederum krystallisieren. Die Fraktionierung erfolgt dann genau in derselben Weise wie beim Auer von Welsbach'schen Verfahren, man giesst vom leichtest löslichen Anteil die Lauge ab und dampft sie zur Krystallisation ein; die Krystalle dieser Portion werden mit der Lauge der nächsten etwas schwerer löslichen Fraktion vereinigt, in derselben durch Kochen aufgelöst und zum Krystallisieren hingestellt. Die in der letzten, schwerst löslichen Portion zurückbleibenden Krystalle krystallisiert man aus reinem Wasser. Die Zahl der Fraktionen vermehrt sich also nach jeder Krystallisation um eine. Wichtig ist es darauf zu achten, dass bei jeder Krystallisation ungefähr die Hälfte in der Mutterlauge sich befindet, was sich nach einiger Uebung gut machen lässt.

Nach ungefähr 20 Krystallisationen, bemerkte man leider fast gar keine Trennung. Die erste Fraktion hatte ein Atomgewicht von 120, während die letzte Fraktion ein solches von 110 aufwies, ein Beweis, dass die Trennung des angewendeten Materials, dessen Atomgewicht zu 113,5 bestimmt wurde, eine keineswegs ermutigende war.

e) Trennung mittels basischen Abtreibens.

Im Jahre 1859 machte Berlin die Beobachtung, dass die Nitrate der Gadolinitmetalle bei erhöhter Temperatur eine verschiedene Zersetzung erleiden.

Im Laufe der Jahre wurde dann auch diese Methode unter andern von Urbain mit Vorteil angewendet.

Die zur Syrupkonsistenz abgedampften Lösungen der salpetersauren Magnesiumdoppelsalze, wie sie nun einmal vorlagen, schiessen in zerfliesslichen Krystallblättchen an, welche sich vollständig in Wasser lösen und die aus den neutralen Salzen der Erde bestehen.

Dampft man weiter als zur Syrupkonsistenz ein, bis Blasen salpetriger Dämpfe zu entweichen beginnen und setzt man das Erhitzen noch etwa 2—3 Minuten fort, lässt erkalten und erhitzt dann mit Wasser einige Zeit zum Kochen, so bleibt ein in Wasser unlöslicher Rückstand basischer Nitrate zurück. Letzterer wird abgesaugt und dann in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst. Das Filtrat wird wieder eingedampft und wieder so lange erhitzt bis Dämpfe entweichen u. s. f.

Auf diese Art wurden 7 Fraktionen erhalten, deren Atomgewichte sich wie folgt ergaben:

No. der Fraktion	I	II	III	IV	V	VI	VII
Atomgewicht	124,7	117,3	110,3	102,5	96,8	94,8	Mg 24

Das Gesamtmaterial wurde nun in Angriff genommen und dabei folgende Fraktionen erhalten:

No. der Fraktion	I	II	III	IV	V
Atomgewicht	116,8	106,5	99,2	95,5	98,4

Bei einer versuchsweisen Behandlung der basischen Nitrate mit Essigsäure gab sich eine deutlich warnehmbare Umwandlung der amorphen Substanz in eine ausgesprochen krystallisierte zu erkennen. Bei Zusatz von Wasser erfolgt vollständige Lösung. Nachdem nun das Krystallisieren viel besser zu handhaben ist und nachdem ein Vorversuch ergab, dass zwar die Unterschiede in den Atomgewichten der er-

haltenen Fraktionen nicht sehr gross war, wohl aber das Spektrum der ersten doppelt so stark, als das der letzten (Gadolinium) und ebenso das erste Oxyd dunkler als das letzte war, wurden nun sämtliche basischen Nitrate in Essigsäure aufgelöst.

Nach mehrwöchentlichem Krystallisieren (dabei entwickeln sich Essigsäurendämpfe in solcher Menge, dass die Arbeiten nur mit äusserster Mühe auszuführen sind) konnte konstatiert werden, dass am schwerlöslichen Ende sich Krystallanschüsse von Acetaten angesammelt hatten, am leichtlöslichen Ende der Fraktionsreihen aber nicht krystallisierbare Nitrate vorhanden waren. Die Nitrat-Acetat-Doppelsalze, hatten sich also getrennt in einfache Acetate und einfache Nitrate. Eine Untersuchung der in den extremen Fraktionen enthaltenen Erden ergab keine wesentlichen Unterschiede, so dass diese Salze zur Trennung nicht zu gebrauchen sind. Der Existenzbereich dieser Salze ist offenbar ein zu enger, als dass sie verwendet werden könnten, um auf sie eine rationelle Trennungsmethode aufzubauen.

Sämtliche Fraktionen wurden dann so lange eingedampft, bis eine Krystallisation nicht mehr eintrat und die so erhaltenen Krystalle aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Selbst nach dreiwochenlangem intensiven Krystallisieren, wobei fortwärend nitrathaltige Erdlaugen und Acetate sich trennten, konnte, wie aus den angestellten Atomsgewichtsbestimmungen su ersehen war, nicht die mindeste Trennung wargenommen werden.

f) Versuche zur Trennung mittels Acetat-Doppelsalzen.

I. Ammondoppelacetat.

Das Ammoniumdoppelsalz ist ausserordentlich leicht löslich. Es krystallisiert fast genau so wie die später zu beschreibenden Holmiummagnesiumsalze. Aus sehr konzentrierter Lösung können ganz kleine, haarförmige Kryställchen erhalten werden, hauptsächlich beim Umrühren unter Eiskühlung. Die Trennung lieferte durch eine einzige Krystallisation ein ziemlich zufriedenstellendes Resultat, nämlich einen Unterschied von etwa 4 Einheiten in den Atomgewichten der Lauge und der Krystalle.

Da diese Ammoniumdoppelsalze aber zu leicht löslich sind, konnte an eine gewinnbringende Einführung dieser Methode nicht gedacht werden.

II. Kalium- und Natrium-Doppelsalze.

Das Kaliumdoppelsalz krystallisiert sehr schön in deutlich ausgebildeten, einfachen Acetaten ähnlichen Krystallen, und es ist schwerer löslich als das Ammondoppelsalz. Der Trennungsversuch verwies sich als ein keinesfalls ungünstiger, denn es ergab sich bei einer einmaligen Krystallisation ein Atomgewichtsunterschied von 11 Einheiten.

Bevor an den Krystallisationsversuch mit grösseren Quantitäten herangegangen wurde, wurde eine Annalyse des Doppelsalzes ausgeführt.

K_2O = 11,17% — 0,1156 = 1
R_2O_3 = 31,73% — 0,114 = 1
H_2O = 8,19% — 0,455 = 4

Essigsäureanhydrid = 48,91% = 0,480 = 4

Die Formel dürfte somit sein

$$K\,(CH_3\,COO)\,R\,(CH_3\,COO)_3\,4\,H_2\,6$$

Dieses Salz ist leichter löslich wie das einfache Acetat, aber schwerer löslich als das Natrium- und Ammondoppelsalz. Unterwirft man nun dieses Doppelsalz der fraktionierten Krystallisation, so finden sich in den schwerer löslichen Krystallanschüssen sehr bald einfache, daher schwer lösliche Acetate, während in den leichter löslichen Anteilen sich Kaliumacetat ansammelt. Also auch hier findet eine Trennung der beiden Bestandteile des Doppelsalzes und nicht der Erden statt. Offenbar ist der Existenzbereich der Kaliumdoppelacetate sehr eng bemessen.

Das Natrium-Doppelsalz verhält sich wie das Kaliumdoppelacetat.

III. Magnesium-Doppelacetat.

Mit Magnesium-Acetat bilden die Acetate der seltenen Erden keine Doppelsalze, wie aus einer durchgeführten Bestimmung hervorging.

Auch die Versuche mittels Ammon- und Kaliumdoppelchloriden und Kaliumdoppelsulfaten eine brauchbare Tren-

nungsmethode zu finden, ergaben alle ein negatives Resultat, diese Salze konnten zu einer ergiebigen Trennung nicht benützt werden.

g) Krystallisation von Oxalaten aus Salzsäure.

Die Versuche, die Urbain, Cleve, Lecoq de Boisbaudran und andere auf Grund der Tatsache machten, dass die Oxalate der einzelnen Erden in verdünnten Säuren verschiedene Löslichkeit zeigen, veranlassten mich, auch diese Methode zu prüfen.

Das Oxalatgemisch wurde durch Kochen in konzentrierter Salzsäure zur Lösung gebracht und diese Lösung so lange eingedampft, bis sich an der Oberfläche der Flüssigkeit kleine Kryställchen zeigten.

Nach dem Erkalten zeigte sich eine schöne Krystallisation und nach etwa fünfmaligem Wiederholen dieser Operation wurden Fraktionen erhalten, von denen die erste und die letzte eine Atomgewichtsdifferenz von 20 Einheiten aufwiesen. Nachdem dieses Resultat als ein ziemlich günstiges zu bezeichnen war, wurden jetzt sämtliche Materialien in Oxalate verwandelt.

Die Krystallisation wurde in der Weise vorgenommen, dass die salzsauren Lösungen zur Krystallisation eingedampft wurden. Die Krystalle wurden dann ihrerseits in konzentrierter Salzsäure gelöst und wieder krystallisiert, während auch die Laugen eingedampft wurden. Die Krystalle wurden nach dem Ergebnis der von Zeit zu Zeit vorgenommenen Atomgewichts-Bestimmungen entsprechend vereinigt. Auf diese Weise wurde in verhältnismässig kurzer Zeit ein Material von Atomgewicht 172,08 erhalten.

Weit rascher und ergiebiger erwies sich die Methode in Bezug auf die farblosen Bestandteile, die in sehr reinem Zustande erhalten wurden und deren Atomgewicht sich zwischen 90 und 93 bewegte.

Diese Methode scheint wohl von allen den angeführten die am besten geeignete zu sein. Wenn auch das Arbeiten in der Salzsäureatmosphäre dann und wann unangenehm wird (bei geeigneten Abzugsvorrichtungen kann mindestens diesem Uebel leicht abgeholfen werden), so ist doch ein

grosser Vorteil dieses Verfahrens gegenüber anderen nicht zu verkennen. Zu Gunsten der Methode fällt vor allem die sehr einfache Arbeitsweise ins Gewicht, man hat nur wenige Operationen vorzunehmen, bei denen das wertvolle Material nicht leicht zu Verlust gehen kann, wie das bei anderen Methoden, besonders beim Fraktionieren in der Hitze nur zu leicht vorkommen kann. Das Spektrum des auf die beschriebene Weise erhaltenen rötlichen Oxydes ergab die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Absorptionsbanden. Des Vergleiches halber wurden die Beobachtungen mit aufgeführt, welche am Ausgangsmaterial gemacht wurden.

λ Endmaterial:		λ Ausgangsmaterial:	
687,5	ziemlich stark	687,5	undeutlich
666,5	schwach	666,5	schwach
653,5	stark	653,5	ziemlich stark
638,5	ziemlich stark	638,5	schw. > 666,5
577,6	schwach	580—575,6	**stark III**
574,5—573,3	stark	574—571,6	ziemlich stark
572,0	schwach		
549,5	sehr schwach		
543,5	schwach	542,6—539,5	**stark III**
541,0	„ >		
537,3—535,5	stark	537,5—535,5	z. stark, s. scharf
523,5—527,7	sehr stark	523,5—517,0	sehr stark
519,7	schwach		
489,5	schwach, heller	486,5	**sehr scharf,** schmal verw. Rand.
487,5—485,7	**sehr stark**		
475,6—473,0	verwaschen		
466,0	sehr schwach		
464 —459,5	verw. —		
454,5—447,5	stärkste Bande	454,0—447,5	sehr stark
442,5	sehr schwach		
428	schwach		

Bei Betrachtung dieser beiden Spektren fällt zunächst auf, dass die Bande λ 580—575,6 des Ausgangsmaterials stark ist, die ihr entsprechende Bande λ 577,6 aber schwach ist.

Zugleich ist in beiden Spektren λ 574—571,6 bezw. 574,5—573,3 stark.

Diese Banden wurden gelegentlich der Untersuchung des Ausgangsmaterials (S. 33) als Neodymbanden ermittelt, und zwar sollten sie identisch sein mit λ 580,8, λ 578,5, λ 575,4, λ 573,3 und λ 571,6. Nach dem Ergebnis der Untersuchung des Absorptionsspektrums des Endmaterials ist dies ganz unmöglich, denn wenn diese Banden dem Neodym angehören würden, so hätten sie im Endmaterial entweder beide stark, oder — was wahrscheinlicher ist — beide schwach auftreten müssen. Nun hat aber die Intensität der starken Bande λ 580—575,6 derartig abgenommen, dass im Endmaterial nur noch die schwache Bande λ 577,6 vorhanden ist, während die ziemlich starke Bande des Ausgangsmaterials λ 574—571,6 im Endmaterial als starke Bande λ 574,5—573,3 sich zeigt.

Es ist aus diesem Grunde unmöglich, dass diese beiden Banden dem Neodym angehören; es ist aber trotzdem möglich, dass im Ausgangsmaterial Neodym enthalten war, dasselbe müsste aber durch das Fraktionieren schon am Anfang entfernt worden sein.

Wir dürfen also behaupten, dass die Banden λ 577,6 und λ 574,5—573,3 dem Erbium oder einem seiner Begleiter angehören, auf keinen Fall aber zum Neodym zu rechnen sind.

Die Bande λ 537,5—535,5, welche dem Holmium angehört, findet sich sowohl im Ausgangsmaterial als auch in der Endfraktion, daraus folgt, dass durch die beschriebene Fraktionsweise das Holmium nicht vom Erbium getrennt wurde. Genau dasselbe gilt bezüglich der Bande λ 454,0 bis λ 447,5, welche keine Veränderung erlitten hat. Diese Bande gehört zum Dysprosium und ihre unveränderte Intensität beweist uns, dass dieses Element durch die angewandten Trennungsmethoden ebenfalls nicht entfernt wurde.

Wir können aber aus den mitgeteilten Beobachtungen auch einen Schluss ziehen über die Einheitlichkeit des Erbiums, wenn wir uns folgende Banden vor Augen halten:

λ Erdmaterial		λ Ausgangsmaterial	
543,5 541,5	schwach „	542,6—539,5	stark
487,5—485,7	sehr stark	486,5	schwch., scharf begrenzt
475,6—473,0	breit und verwaschen		
466,0	sehr scharf		
464,0—459,5	breit und verwaschen		

Aus dieser Gegenüberstellung folgt, dass Erbium (im Sinne Cleve's) aus mindestens 2 Elementen bestehen muss; dem einen Bestandteil muss angehören λ 542,6—539,5, dem anderen λ 487,5—485,7, und wahrscheinlich die verschwommenen Banden λ 475,6—473,0, λ 466,0 und λ 464,0—459,5. Die Bande λ 542—539 dürfte wiederum aus den beiden Banden λ 543,5 und 541,5 bestehen.

Verarbeitung des Monazitmaterials.

I. Magnesium-Doppelnitrate der Samarium- und Erbinerden.

Das durch fraktionierte Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate von Thorium, Cer, Lauthan, Praseodym und Neodym befreite Material enthält alle jene Erden, welche noch leichter lösliche Nitrate und Magnesium-Doppelnitrate bilden als die oben genannten Erden. (Es möge gleich an dieser Stelle erwähnt werden, dass das Yttrium kein Magnesiumdoppelsalz zu bilden im stande ist; es findet sich daher in dem Gemenge der Magnesiumdoppelsalze als einfaches Nitrat vor).

Diese leichter löslichen Erden sind Samarium, Gadolinium, Erbium-Elemente, Holmium, Europium, Yttrium und Ytterbium.

Dieses Salzgemenge hat eine ziemlich intensive gelbe Farbe. Der Hauptbestandteil des Gemisches ist Samarium-

Magnesium-Nitrat Ausserdem enthält das Material noch geringe Mengen von Neodym.

Dieses Material, welches von Muthmann und Weiss gewonnen worden war, wurde auf folgende Weise dargestellt: Beim systematischen Fraktionieren der Erden des Monazits in Form ihrer Magnesiumdoppelnitrate wurde zunächst der gesamte Gehalt von Lanthan und Praseodym abgeschieden; hierauf wurde das Neodym abgeschieden. Die leichtest löslichen Endfraktionen des Neodym, welche eine schwache gelbliche Farbe zeigten, konnten durch Eindampfen und ruhiges Abkühlen nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden; entweder die in der Porzellanschale befindliche Masse blieb dickflüssig, oder aber sie erstarrte vollständig zu einer kompakten Masse, ohne dass noch Mutterlauge vorhanden gewesen wäre.

Muthmann und Weiss umgingen diese Schwierigkeit in der Weise, dass sie die bis nahe zum Krystallisationspunkt eingedampften Lösungen unter fortwährendem Umrühren und Eiskühlung rasch abkühlten. Dabei wurden kleine Krystalle erhalten, und die ganze Masse derselben konnte meist mit Leichtigkeit auf vorgewärmten Nutschen abgesaugt werden.

War bei der Bildung der kleinen Krystalle zu wenig Mutterlauge übriggeblieben, so genügte es, einige Tropfen Wasser zuzusetzen, das Ganze auf dem Gasofen rasch wieder in Lösung zu bringen und das Ausrühren der Krystalle unter Kühlung von neuem vorzunehmen. Es gelang auf diese Weise, 300 g reines Samarium abzuscheiden.

Die Mutterlaugen dieser Samariummagnesiumnitrat-Krystallisationen enthielten neben Yttrium und Gadolinium vor allem die Erbinerden mit Holmium und Dysprosium. Das Absorptionsspektrum zeigte insoferne eine Merkwürdigkeit, als die darin sichtbaren Erbiumbanden zum grossen Teil eine Intensität zeigten, welche der beim Samarskiterbium gerade entgegengesetzt war; dabei war die Wellenlänge dieser Banden die gleiche wie beim Samarskitmaterial. Diese Beobachtung musste eine Zerlegbarkeit des Erbiums glaubhaft erscheinen lassen, und es wurde deshalb dieses Material in

Parallele mit dem aus Samarskit gewonnenem Erbiummaterial vergleichend untersucht.

Als wesentliche äusserliche Unterschiede ergaben sich gegenüber dem Samarskiterbium, dass dessen Salzlösungen rot gefärbt waren, während die Lösungen der Erbinerden aus Monazit eine intensivgelbe Farbe zeigten. Das Samarskitmaterial war in Form der Magnesiumdoppelsalze unter keiner Bedingung zum Krystallisieren zu bringen, während die Erden des Monazits eine grosse Krystallisationskraft an den Tag legten.

Es war also beim Monazitmaterial möglich, die so viele Vorteile bildende Trennungsmethode mit Hilfe der Magnesiumdoppelsalze in Anwendung zu bringen und es wurde davon auch in reichlichem Masse Gebrauch gemacht.

Bevor wir nun an die Besprechung der Krystallisation und Zerlegung des erwähnten Materials herantreten, möchte ich noch in Kürze eines Versuches gedenken, welcher so recht die Vorteile des Verfahrens der Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate illustriert, besonders auch aus dem Grunde, weil dadurch noch eine ziemlich grosse Menge gelben Erbiummaterials gewonnen wurde. Von der Verarbeitung des Neodymmaterials her stammend waren im Laboratorium des Herrn Professor Muthmann noch etwa 3 kg Neodymfraktionen vorhanden, welche bei der Durchführung der Krystallisation als etwas schwerer lösliche Fraktionen vor dem Samariummaterial abgeschieden worden waren. Diese Fraktionen enthielten natürlich noch geringe Mengen von Samarium und den anderen Erden. Es hätte sich nun nicht verlohnt, die ganze Masse auf die gleiche Weise zu verarbeiten, wie das bessere Samariummaterial. Deshalb wurde versucht, ob in genügend langer Zeit beim langsamen Verdunsten der Lösung nicht auch eine Trennung in die Bestandteile erzielt würde. Deshalb wurde die Lösung dieses Materials soweit eingedampft, dass sie bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit zum Krystallisieren anfing. Man liess die Substanz den ganzen Winter über ruhig stehen. Dabei beobachtet man nun, dass sich zunächst nur reines Neodymsalz ausschied. Im selben Masse, als der Gehalt der Lösung an Neodym abnahm, verschwand die rote Färbung, um nach einigen

Monaten einer gelblichen und schliesslich rein gelben Platz zu machen. Die Lösung enthielt jetzt nur noch Spuren von Neodym. Von nun ab schied sich auf der etwa 5 cm dicken Krystallkruste des Neodymsalzes ein gelbes Salz von Samarium ab; die Mutterlauge wurde in ein anderes Glas abgegossen und dieses zur weiteren Krystallisation aufgestellt. Zunächst entstand eine Schicht gelben Salzes, welches noch Spuren von Neodym enthielt, und hierauf schied sich völlig reines Samarium-Magnesium-Nitrat in mächtigen Krystallen ab. Nachdem fast alles Samarium auf diese Weise entfernt worden war, wurde die Mutterlauge abgegossen und mit den Laugen vereinigt, welche schon früher auf die an erster Stelle beschriebene Art erhalten worden waren.

Dieses Erbiummaterial, welches etwa 20% Erbium enthält, ist mit Leichtigkeit von einem grossen Teile seiner Verunreinigungen an Yttererden zu trennen Man löst das Gemisch der Magnesiumdoppelnitrate in Wasser, säuert mit Salpetersäure an, kocht diese Flüssigkeit und fügt einen Ueberschuss an kochender Oxalsäurelösung hinzu. Dadurch fällt zunächst alles Erbium aus, während ein grosser Teil der Yttererden in Lösung bleibt. Es wird sogleich abgenutscht und heiss ausgewaschen. Durch 2—3malige Wiederholung dieser Operation kann man den grössten Teil der Yttererden völlig frei von Erbium abtrennen. Die auf diese Weise abgeschiedenen Yttererden sind von rein weisser Farbe, während das erbiumhaltige Oxyd gelb gefärbt ist und zwar ist es intensiver gefärbt als Samariumoxyd und es besitzt einen Stich ins Rote.

Die Menge des erhaltenen Erbium-Materials war ziemlich beträchtlich, nämlich 400 gr Oxyd. Diese Menge konnte als ausreichend erachtet werden, um an die Frage bezüglich der Zerlegbarkeit des Erbiums in seine Komponenten herantreten zu können. Das Absorptionsspektrum dieses Materials zeigte die in der folgenden Tabelle aufgeführten Banden. Zum Vergleich wurden daneben die Wellenlängen der Erbiumbanden nach Cleve's Messungen aufgeführt:

	Monaziterbium	Erbium Cleve
rot	665 zieml. breit verschw.	668,0—666,0 schwach
	656,7—650,7 stark	654,5—651,6 stark
	642,0—634,7 „ stärker als 656,7—650,7	651,5—647,5 zieml. stark
hellgrün	549,8 sehr schwach	fehlt
	543,5 schwächer als vorige	541,5—540,0 z. stark
	538—535,0 sehr stark	fehlt
grün	523,0 sehr schwach, etwas stärker als 543,5	523,5—522,5 sehr stark
		522,5—518,5 stark
hellblau	490,5 sehr schwach	
	486,7—484 sehr stark	487,6—486,5 stark
	479,0 sehr schwach	
	475,0—471,8 stark, sehr breit verwaschen	fehlt
	468—466,7 z. stark	
	455,5—446,7 stärkste Bande	451,5—447,5 z. stark

Ein Vergleich des Spektrums des Monaziterbiums mit dem roten Erbium Cleve's ergibt folgendes:

Die Monazitbande im Rot λ 656,7—λ 650,7 ist schwächer als Monazitbande λ 642,0—734,7, während die diesem entsprechenden Bandes des Samarskit (λ 654,5—λ 651,6 bezw. λ 651,5—λ 647,5) bezüglich ihrer Intensität sich umgekehrt verhalten.

λ 543,5 des Monazits ist sehr schwach, dagegen λ 541,5—λ 540,0 im Samarskit ziemlich stark. Die im Monazitmaterial vorhandene sehr starke Bande λ 538,0—λ 535,0 fehlt im roten Erbium vollständig.

Die grüne Samarskitbande λ 523,0 ist sehr schwach; an der gleichen Stelle findet sich im Cleve'schen Material die sehr starke Bande λ 523,5—λ 522,5.

Die starke Bande λ 475,0—λ 471,8 im Blau fehlt vollständig im eigentlichen Erbium.

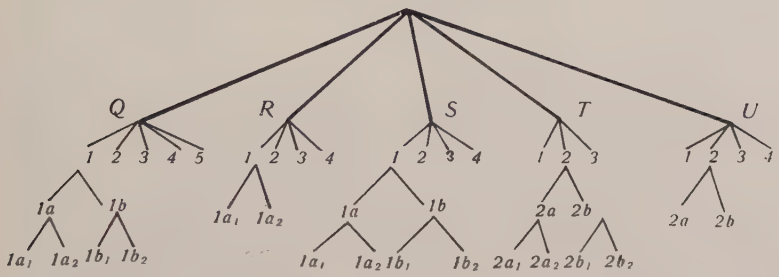
Diese Beobachtungen rechtfertigen wiederum die Annahme, dass die Substanz, welche man bis jetzt als Erbium bezeichnet kein Element sein kann; sie muss mindestens aus 2 einfacheren Körpern bestehen:

Die Bande λ 538 bis λ 535,0 gehört dem Holmium an.

Wir wollen nun im folgendem einen kurzen Abriss der Verarbeitungsweise dieses Materials anführen.

Die Art der Krystallisation wurde im Sinne folgenden Schemas ausgeführt; davon bedeuten die niedrigen Nummern stets einen Krystallanschuss, die Höheren die daran abgenutschte Mutterlauge:

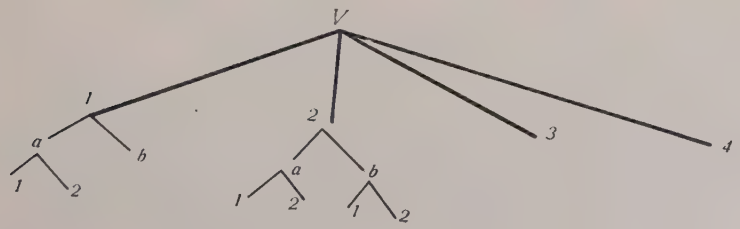
Erbinerden aus Monazit.

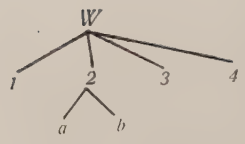


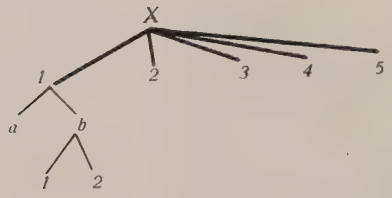
Die entsprechenden, gleiche Bestandteile enthaltenden Fraktionen wurden zu folgenden neuen Fraktionen vereinigt:

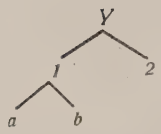
Neodymmaterial:	V
farbloses Material:	W
viel Sa, wenig Nd:	H
viel Sa:	Y
viel Sa, wenig Er und Nd:	Z
Sa-Er Material:	1 Z
Er Material:	HM
Sa Material:	HS

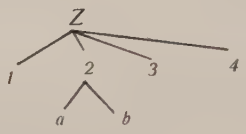
Jede dieser Fraktionen wurde im oben angedeutetem Sinne für sich weiter krystallisiert.

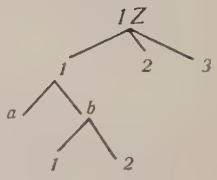


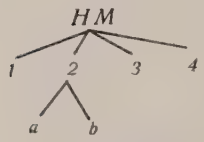


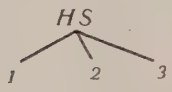








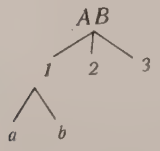


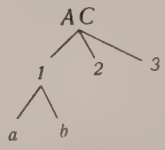


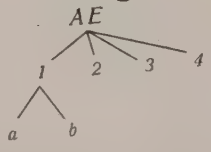
Es wurden nun vereinigt: Fraktionen

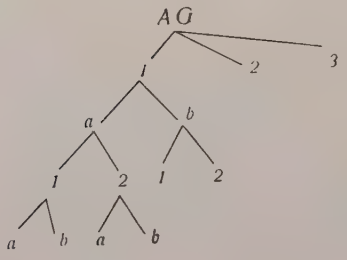
Viel Erbium	AD
„ Samarium und viel Erbium .	AC
Sehr viel Erbium, Spur Samarium	AD
fast nur farblose Erden	AF
Viel Neodym, viel Samarium . .	AG
„ Neodym, wenig Samarium .	AH
Samarium allein	AI

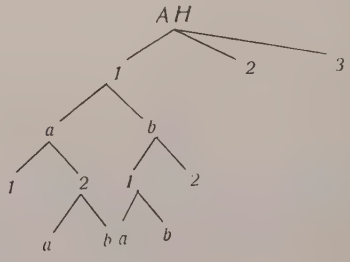
AD, AF und AI wurden einstweilen zurückgestellt.



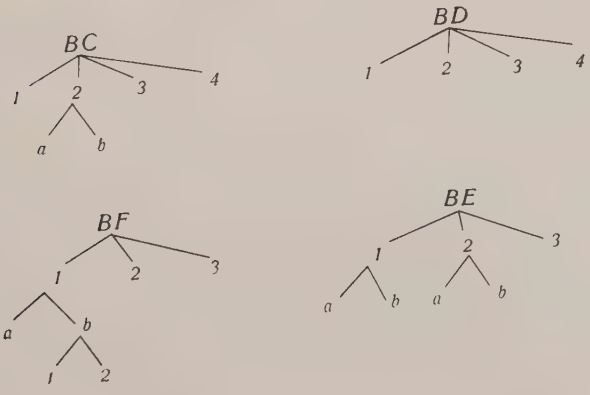








Die viel Neodym enthaltenden Krystallisationen wurden beiseite gestellt, während die vier Fraktionen BC, BD, BE und BF aus Nd-Sa-Material, wenig Nd enthaltendem Sa, Sa-Er-Material und Er-Material zusammengestellt wurden. Die weitere Krystallisation verlief folgendermassen:



Durch entsprechende Vereinigung wurden nun zwei Fraktionen zusammengestellt:

1. Samariummaterial
2. Samarium-Erbiummaterial, von denen aus letzterem durch die gleiche Art der Krystallisation 8 Fraktionen erhalten wurden, die nun in folgender Weise in weitere Verarbeitung genommen wurden.

Die Atomgewichte der so erhaltenen Materialien waren folgende:

Ho = 116,85	Hs = 155,34
Hp = 137,67	Ht = 149,34
Hq = 154,62	Hu = 154,23
Hr = 149,85	Hv = 154,38

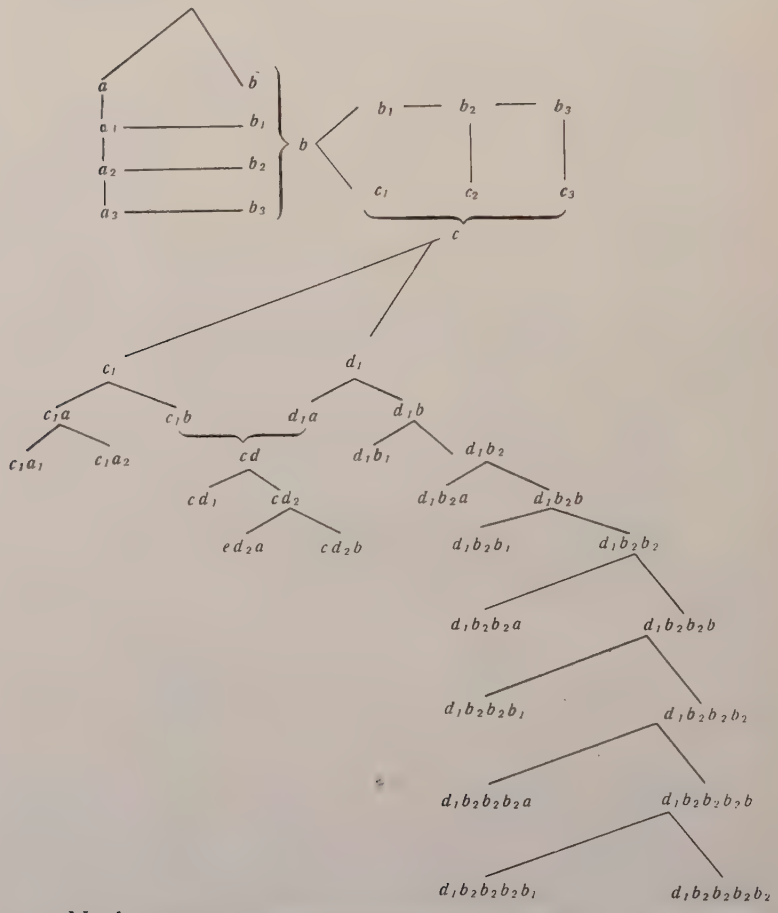
Die Erbiumfraktion Ho wurde in 32, Hp in 11, Hv in 12, Hu in 9, Ht in 10, Hs in 9, He in 5, Hq in 12 einzelne Fraktionen zerlegt, von denen die neodymhaltigen Anteile beiseite gestellt wurden, ebenso wurden die Fraktionen, welche nur aus farblosen Erden bestanden aus dem Bereich der systematischen Krystallisation gezogen.

Die einzelnen Fraktionen waren nun:

Ss mit viel Nd, wenig Sa
Sg mit wenig Nd, viel Sa
Sb mit viel Sa, Spur Nd
So mit sehr viel Sa, Spur Erbium
Hs mit mehr Sa als Erbium
Hg weniger Sa als Erbium.

Die viel Erbium enthaltenden Fraktionen wurden ebenfalls zurückgestellt.

Holmiummaterial



Nach etwa 35 Krystallisationen wurden nun sämtliche Materialien in der Weise vereinigt, dass eine Samariumfraktion

S, eine Samariumerbiumfraktion Sh und die eigentlichen Erbiumfraktionen zur Verarbeitung gelangen konnten. Nach weiteren 200 Krystallisationen wurden stets die samariumreichsten und farblosen Erden enthaltenden Fraktionen ausgeschieden, so dass ein immer erbiumreicheres Material gewonnen wurde. Die vereinigten Magnesiumerbiumnitratlösungen wurden nun im Sinne des auf Seite 66 stehenden Schemas krystallisiert:

Nach dem Befund der spektroskopischen Untersuchung wurden daraus sechs Fraktionen hergestellt, welche mit reiner Oxalsäure mehrmals gefällt und dann zu Oxyden verglüht werden. Die Oxalate sind undeutlich rötlich bis gelblich, die Farbe der Oxyde ist gelbbraun (I) bis reingelb (VI).

Da diese Oxyde superoxydhaltig sind (Entwicklung von Chlor mit Salzsäure), wurden sie zuerst im Wasserstoffstrom geglüht, und dann erst zur Atomgewichtsbestimmung benützt. Die Fraktion I ergab auf diese Weise ein Atomgewicht von 133,65 während die Fraktion VI ein solches von 100,98 ergab.

Die Untersuchung dieser beiden Fraktionen ergab folgendes:

I enthält ziemlich grosse Menge von Samarium, bei VI ist die Hauptmenge Yttrium, ziemlich viel Gadolinium, wenig Samarium, wenig Neodym, aber doch deutlich sichtbar, Ytterbium in Spuren, Europium in Spuren, Scandium fehlt sicher, Calcium in Spuren. Ausser dieser Elementen sind noch die Holmium und Terbium genannten Elemente vorhanden, auch kann man aus der relativgrossen Stärke des Absorptionsbandes bei λ 488 schliessen, dass Demarcay's Element τ (Compt rend. 1900, 131 p 387), welches in den löslichsten Teilen des Nitrates des Doppelsalzes von Magnesiumgadoliniumnitrat vorkommt, vorhanden ist; möglicherweise verursacht es auch die gelbliche Farbe der Lösung und des Oxydes, da sein Oxyd braun, sein Peroxyd fast schwarz ist.

Die Oxyde II, III, IV und V wurden mit den Lösungen, die zur spektroskopischen Untersuchung dienten, vereinigt. Bei der weiteren Untersuchung wurde nun die Beobachtung gemacht, dass auch die einfachen Chloride der Erbinerden des Monazits vorzüglich krystallisieren. Es ist dabei aller-

dings notwendig, dass man die richtige Konzentration ganz genau trifft; in diesem Fall gelingt es dann aber auch mit spielender Leichtigkeit geradezu ideal ausgebildete Krystalle in sehr kurzer Zeit zu erzielen. Die Chloride schiessen in Form abgestumpfter schiefer Prismen an; häufig erhält man aus nur etwa 20 cm^3 Lauge Krystalle bis zu 1 cm Länge.

Nach 25 Krystallisationen wurden zwei Fraktionen A und B durch entsprechende Vereinigung der Lösungen erhalten. Beide Fraktionen wurden wieder in je fünf Unterfraktionen zerlegt, diese wurden nach gleichartigen Spektren vereinigt und durch 75 Krystallisationen zerlegt, wodurch man 8 Abteilungen erhielt.

Die Untersuchung des Absorptionsspektrums der Endfraktionen hatte folgendes Resultat:

Schwer löslich (I)		Leicht löslich (IX)	
40 %ige Lösung in Salzsäure.		20 %ige Lösung in Salzsäure.	
λ		λ	
664,0 – 665,0	ziemlich stark	666,5	schwach
651,0 – 655,7	sehr stark	651,0 – 654,5	stark
637,0 – 642,5	stark	635,5 – 641,0	ziemlich stark
574,8 – 577,6	breit, verschw.	–	fehlt
549,5	schwach	549,5	sehr schwach
544,0	„	544,0	„ „
541,5	„	541,0	schwach
535,5 – 538,0	stark	535,5 – 538,0	stark
528,0	sehr schwach	–	fehlt
522,0 – 524,0	stark	522,0 – 523,5	stark
518,5 – 522,0	diff. Absorpt.	518,5 – 522,0	diff. Absorpt.
489,5 – 492,5	zieml. stark	490,6	schmal, sehr scharfe Ränder
484,0 – 487,3	sehr stark	486,0 – 487,5	sehr stark
480,0	sehr schwach	–	fehlt
472,0 – 476,5	stark, verschw.	473,5	sehr schwach, verschw.
461,0 – 467,5	„ und „	–	fehlt
448,0 – 455	stärkste Bande	446,5 – 454,7	stärkste Bande.
442,5	schwach	?	

Bei Betrachtung der Spektren dieser beiden Substanzen muss vor allem daran erinnert werden, dass die schwerst lösliche (I) viel geringere Mengen von farbigen Erden enthält als die leichtest lösliche Endfraktion (IX). Um annähernd gleich kräftige Spektren zu erzielen, musste die Konzentration der Lösung I doppelt so stark gewählt werden als dies bei der Fraktion IX der Fall war. Die Ursache dieser Verschiedenheit ist in dem Umstand begründet, dass die schwer lösliche Endfraktion eine ziemlich grosse Menge Yttrium enthält; man kann dies aus den Atomgewichten der beiden Extremfraktionen erkennen:

Die schwerst lösl. Erde hatte ein Atomgew. von 110,9,
„ leichtest „ „ „ „ „ „ 171,4.

Daraus folgt auch zugleich, dass das Yttriumchlorid schwerer löslich sein muss als die Chloride der Erbinerden des Monazits.

Vergleicht man nun die Spektren der Anfangs- und Endfraktionen mit einander, so findet man eine ziemlich grosse Uebereinstimmung der Intensität und Wellenlänge der meisten Absorptionsbanden. Geblieben ist in beiden Spektren das Intensitätsverhältnis der roten Banden λ 651—655 und λ 635,5—642; die erstere ist stärker als die zweite. — Bemerkenswerte Unterschiede der beiden Spektren sind folgende: Die Bande λ 574,8—577,6 der schwerlöslichen Fraktion ist ziemlich breit mit verschwommenen Rändern; diese Bande fehlt im leichterlöslichen Bestandteil gänzlich. Dasselbe gilt von der im Blau befindlichen Bande λ 461,0—467,5. Die Bande λ 489,5—492,5 des schwerlöslichen Anteils ist ziemlich stark; das leichtlösliche Material zeigt davon nur einen, allerdings sehr dunklen, aber sehr schmalen Absorptionsbezirk bei λ 490,6. Aehnliches gilt von der starken Bande λ 472,0—476,5 des schwerlöslichen Materials, für die wir im leichtlöslichen Endmaterial nur eine sehr schwache Bande λ 473,5 wieder vorfinden. Ob sich die Bande λ 442,5 auch im leichtlöslichen Material noch findet, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Erinnern wir uns nunmehr an die beiden schon oben erwähnten roten Banden λ 651—655 und λ 635,5—642; die erste von beiden ist, um

es nochmals hervorzuheben, stärker als die zweite. Im Samarskitmaterial bestand derselbe Unterschied, während wir doch bei der Untersuchung des Spektrums des Monazit-Ausgangsmaterials konstatiert hatten, dass in letzterem die Bande λ 650,7—656,7 schwächer ist als die Bande λ 634,7—642,0. Und jetzt beobachten wir in den Endfraktionen desselben Materials ein Intensitätsverhältnis dieser Banden, welches vollkommen mit dem des Samarskits übereinstimmt. Dies ist offenbar nur dadurch möglich, dass die beiden roten Banden nicht ein und demselben Element angehören; es müssen also mindestens zwei verschiedene Körper sein, welche das Erbium zusammensetzen. Aus dieser Tatsache folgt aber auch, dass eine dieser beiden Erbiumkomponenten sich in den Endfraktionen des Monazits angehäuft hat und das Erbium auf diese Weise dem des Samarskits ähnlich gemacht hat; die andere Komponente, welche also offenbar einem schwerer löslichen Bestandteil angehört, müsste sich in früheren Fraktionen in relativ grösserer Menge vorfinden als im Endmaterial. Wenn man nun die bei den Krystallisationen erhaltenen schwerstlöslichen Fraktionen der Reihe nach betrachtete, so konnte man in der Tat ein ganz allmähliches Schwächerwerden der Bande λ 634,7—642,0 und ein damit gleichen Schritt haltendes Stärkerwerden der Bande λ 650,7—656,7 beobachten, derart, dass letztere schliesslich die stärkere von beiden wurde, während sie im Monazitausgangsmaterial vordem die schwächere darstellte.

Mit diesem Befund stimmen auch gut überein die Beobachtungen, welche bezüglich der anderen Banden des Erbiumspektrums gemacht wurden, sowohl im Samarskit- als auch im Monazitmaterial.

Fassen wir alle Beobachtungen zusammen, so können wir behaupten, dass das Erbium im Sinne Cleve's, also der von Holmium und Dysprosium befreite Körper, noch keine einheitliche Substanz, kein Element, ist. Allem Anschein nach besteht dieser Körper aus zwei verschiedenen Substanzen, welchen wir folgenden Absorptionsspektren zuschreiben müssen.

Erbium, **rote** Salze liefernd

λ	
666,5	
651,6 – 654,5	
522,0 – 524,0	
518,5 – 522,0	
489,5 – 492,5	
(484 – 487)	fraglich
(448 – 455)	„

Erbium, **gelbe** Salze liefernd

λ
635,5 – 641,0
574,8 — 577,6
535,5 — 538,0
484 — 487
446 — 455.

Ueber die Zugehörigkeit der Banden λ 484—487 und λ 448—455 lässt sich nichts sicheres aussagen, doch deutet die gelbe Farbe der einen Art von Erbiumsalzen darauf hin dass die genannten Banden diesen Salzen zugehören.

Wenngleich es bei vorliegender Untersuchung nicht gelungen ist, die einzelnen Komponenten des Erbiums in reinem Zustand zu gewinnen, so erbrachte sie doch genügend Anhaltspunkte für die Zerlegbarkeit dieses bisher als Element angesehenen Körpers. Bei der ausserordentlichen Schwierigkeit der Trennung der Erbiumkomponenten kann dies nicht verwundern. Es resultierte eine gut brauchbare Abscheidungsmethode für das Yttrium, welches in ziemlich grosser Menge ($1^1/_2$ kg) und in grossem Reinheitsgrad erhalten wurde, und eine sehr elegante Methode zur Verarbeitung von Monazit-Endfraktionen durch Krystallisation der einfachen Chloride in Kombination mit den Magnesiumdoppelnitraten.